



Mani Hosseinzadeh

Licenciatura em Química Aplicada-Ramo Orgânica

**Complexos Polinucleares
Luminescentes de Iodeto Cuproso e
Organofosfinas Aromáticas**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Bioorgânica

Orientador: César António Tonicha Laia, Investigador Auxliar,
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Co-orientador: João Carlos Lima, Professor Associado,
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Ana Marta Diniz, Investigadora, Faculdade de Ciências e
Tecnologia

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Ferreira da Costa Lourenço

Arguente(s): Prof. Doutora Maria Teresa Avilés Perea

Vogais: Prof. Doutora Maria Teresa Avilés Perea, Doutor César
António Tonicha Laia



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Julho 2016



Mani Hosseinzadeh

Licenciatura em Química Aplicada-Ramo Orgânica

**Complexos Polinucleares
Luminescentes de Iodeto Cuproso e
Organofosfinas Aromáticas**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Bioorgânica

Orientador: César António Tonicha Laia, Investigador Auxiliar,
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Co-orientador: João Carlos Lima, Professor Associado,
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Ana Marta Diniz, Investigadora, Faculdade de Ciências e
Tecnologia

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Ferreira da Costa Lourenço

Arguente(s): Prof. Doutora Maria Teresa Avilés Perea

Vogais: Prof. Doutora Maria Teresa Avilés Perea, Doutor César
António Tonicha Laia



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Julho 2016

Complexos Polinucleares Luminescentes de Iodeto Cuproso e Organofosfinas Aromáticas

Copyright © MANI HOSSEINZADEH, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos Professores César Laia e João Carlos Lima, como meus orientadores de mestrado, pela orientação dada, disponibilidade prestada e paciência para as minhas inúmeras dúvidas.

Um obrigado muito especial à Doutora Ana Marta Diniz que com a sua determinação e o seu profissionalismo exemplar nunca hesitou em apoiar-me ao longo de todo este trabalho. Não seria possível realizar o mestrado sem as suas indicações, conselhos e sabedoria. Ana Marta és-me um exemplo a seguir, fico-te grato eternamente!

Precisei de uma “campanha” de mobilização para obter monocristais, agradeço a Cláudia Pereira pela experiência que me partilhou, o José Luís do VICARTE que transformou artisticamente a pipeta de Pasteur no “berço” dos meus cristais e o Grupo de Cristalografia especialmente a Doutora Cecília Bonifácio pela orientação e pela paciência prestadas.

A Doutora Andreia Ruivo e O Doutor Miguel Silva da Conservação e Restauro com o seu conhecimento das técnicas experimentais abriram-me novos horizontes no mundo de investigação pelo que fico para sempre grato.

Um obrigado a todos os colegas do grupo de Fotoquímica pela imensa disponibilidade, solidariedade e em especial pelo espírito de equipa que nunca faltou

Ao meu pai e a todos os meus amigos, pelo apoio que me deram...

Resumo

A investigação realizada no âmbito desta dissertação de Mestrado teve como objetivo sintetizar *clusters* de Cu(I) a modelar a distância Cu(I)...Cu(I) entre os núcleos metálicos constituintes para poder estudar a influência da interação cuprofílica nas propriedades luminescentes nomeadamente o Rendimento Quântico de Luminescência e os desvios de Stokes. A estratégia da síntese consiste em alterar a estrutura polimérica do CuI, o reagente de partida, mediante adição de um equivalente de várias organofosfinas terciárias (Trifenilfosfina (PPh₃), 1,1-Bis(difenilfosfina)metano (DPPM) e 1,1-Bis(difenilfosfina)etano(DPPE)). Foram obtidos dois polimorfos do *cluster* tetranuclear [CuI(PPh₃)₄] (tipo escada e cúbico), um *cluster* trinuclear CuI(dppm)₃ e um *cluster* binuclear [CuI(dppe)]₂. As estruturas dos *clusters* obtidos foram caracterizadas por Análise Elementar, ¹H-RMN, ³¹P-RMN, Espetroscopia de Infravermelho, Espetroscopia de Raman e Cristalografia de Raios-X. A estrutura do *cluster* tetranuclear cúbico [CuI(PPh₃)₄] e a do *cluster* trinuclear [CuI(dppm)₃] foram determinadas pela cristalografia de Raios-X. A estrutura do *cluster* binuclear [CuI(dppe)]₂ foi elucidada por ¹H-RMN, ³¹P-RMN e Espetroscopia Raman revelando a natureza quirál do composto.

O *cluster* tetranuclear [CuI(PPh₃)₄] apresentou Rendimento Quântico de Luminescência(RQL) de 2,6% na conformação tipo escada e 79% na conformação cúbica. A variação abrupta do RQL apresentado pelo mesmo composto sublinha a relevância da arquitetura tridimensional dos *clusters* para o desenho e a síntese de futuros complexos de metais de transição com propriedades luminescentes.

No intuito de obter Líquidos Iónicos luminescentes baseados na interação cuprofílica tentou-se ainda sintetizar complexos aniónicos para os associar a Tri-hexil-tetradecil fosfónio [P_{6,6,6,14}] um catião orgânico ideal para sintetizar RTIL (*Room Temperature Ionic Liquid*). Propôs-se uma via sintética que consistia em conferir carga negativa aos complexos neutros mediante a coordenação de um iodeto extra que provinha do sal [P_{6,6,6,14}]I que contudo não foi bem sucedida devido a preferência do Cu(I) pelo arranjo tetraédrico.

Palavras-Chave: Interação cuprofílica, *Cluster*, Nuclearidade, Luminescência, Líquido Iónico.

Abstract

The purpose of this investigation is tuning the distances between metallic centers within copper(I) iodide *clusters* in order to study the influence of cuprophilic interaction on luminescent properties of these compounds such as Quantum Yield of Luminescence and Stoke's Shift. Copper(I) iodide's polymeric structure was modified through coordination by different phosphine ligands (Triphenylphosphine (PPh_3), 1,1-Bis(diphenylphosphino)methane(DPPM), 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane (DPPE)) which provided the following clusters: two polymorphs formulated $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)]_4$ (step-like and cubane-like), one trinuclear formulated $[\text{CuI}(\text{dppm})]_3$ and one binuclear formulated $[\text{CuI}(\text{dppe})]_2$. All compounds were characterized by Elemental Analysis, ^1H -NMR, ^{31}P -NMR, Infrared Spectroscopy, Raman Spectroscopy. The structure of cubane-like polymorph and trinuclear *cluster* was resolved by X-ray Crystallography, while the structure of the binuclear *cluster* was determined by ^1H -NMR, ^{31}P -NMR and Raman Spectroscopy showing up the chiral nature of this compound.

Quantum Yield of Luminescence of $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)]_4$ is increased from 2.6% to 79% as its step-like form is changed to the cubane-like which enhances the relevance of tridimensional architecture to be considered in design and synthesis of future transition metal complexes with luminescent properties.

In order to obtain Luminescent Ionic Liquids based on cuprophilic interactions we tried to associate the bulky organic cation Trihexyltetradecylphosphonium $[\text{P}_{6,6,6,14}]$ to anionic complexes by coordination of iodide counterpart of $[\text{P}_{6,6,6,14}]\text{I}$ to the inner coordination sphere of neutral complexes which was not successful due to stability of copper's tetrahedral arrangement.

Keywords: Cuprophilic interaction, *Cluster*, Nuclearity, Luminescence, Ionic Liquid.

Índice de matérias

Resumo	ix
Abstract	xi
Índice de figuras	xv
Índice de tabelas	xvii
Abreviaturas	xix
I. Introdução.....	1
I.1 Complexos de halogenetos de Cu(I).....	1
I.2 Fosfinas e Halogenetos como Ligando	2
I.3. <i>Clusters</i> e ligação Metal-Metal	5
I.4. Luminescência	8
I.5. Líquidos Iônicos	12
I.6. Caracterização Estrutural.....	14
Espectroscopia Vibracional e a Teoria dos Grupos.....	14
³¹ P-RMN	15
XRF	16
Difração de Raios-X	16
Determinação de Rendimento Quântico de Luminescência pelo Método Absoluto/Esfera Integradora	17
II. Resultados e Discussão.....	21
II.1. Síntese de complexos aniônicos.....	21
II.2. Síntese de complexos neutros	26
II-3. Estruturas resolvidas pela Difração de Raios-X	28
II.4. Elucidação estrutural do [CuI(dppe)] ₂	30
II.5. Espectros de ¹ H-RMN e ³¹ P-RMN	33
II.6. Acidez π das fosfinas e Basicidade π do iodeto.....	35
II.7 Espectroscopia de Infravermelho e Raman.....	36
II-8. Interação M-M e arranjo tetraédrico.....	40
II-9. Luminescência	42
III. Conclusões.....	49
IV. Procedimento Experimental	51
IV-1. Síntese dos compostos neutros	51
IV-2. Síntese de complexos aniônicos	52
IV-3. Síntese de [P _{6,6,6,14}]	52
IV-4. Métodos de cristalização	53
V. Bibliografia.....	55
VI. Anexos.....	59
Anexo A	59
Anexo B	62
Anexo C	63

Índice de figuras

Figura I. 1 Orbitais vazias σ^* da ligação P-R desempenham o papel de aceitante ganhando estabilidade com o aumento de eletronegatividade do átomo ligado ao fósforo	2
Figura I. 2 O papel das orbitais d na polarização das orbitais p do fósforo	3
Figura I. 3 A estrutura das fosfinas: Trifenilfosfina (PPh_3), 1,1-Bis(difenilfosfino)metano (DPPM) e 1,2-Bis(difenilfosfino)etano (DPPE).....	3
Figura I. 4 Vários modos de ligação de difosfinas podendo formar anéis de 5	4
Figura I. 5 Estrutura cristalina de CuI (tipo blende)	4
Figura I. 6 Combinação linear das orbitais atômicas d e as respectivas Orbitais Moleculares resultantes	6
Figura I. 7 (a) Atração $d^{10}-d^{10}$ proveniente da participação das orbitais 4s e 4p. (b) eventual transformação de σ^* numa orbital não-ligante	8
Figura I. 8 Diagrama de Jablonski e as constantes cinéticas de decaimentos	9
Figura I. 9 Desvio de Stokes expresso em número de ondas	11
Figura I. 10 Desvio batocrômico na emissão como consequência espectroscópica da interação Cu(I)-Cu(I)	12
Figura I. 11 A estrutura do catião $[\text{P}_{6,6,6,14}]$	13
Figura I. 12 Esquema sintético de complexos aniônicos, posição de eventual metalofilia a tracejado	13
Figura I. 13 Exemplo de difração por um monocristal criando um padrão de pontos de intensidades diferentes.....	17
Figura I. 14 Esfera integradora na detrminação de RQL (a) Excitar a esfera (b) Excitar a mostra fora do feixe (c) Excitar a amostra no feixe (d) Bandas de excitação (L) e bandas de emissão (P)	18
Figura II. 1 Esquema reacional para obter complexo aniônico mononuclear. Posição de eventual metalofilia a tracejado	21
Figura II. 2 Esquema reacional para obter complexos aniônicos binucleares. Posição de eventual metalofilia a tracejado	23
Figura II. 3 Espectro de ^1H -RMN de uma mistura com a respectiva placa de TLC.....	24
Figura II. 4 (a) Espectros XRF a revelar a presença do fósforo, do iodo e do cobre estando ausente o potássio. (b) Espectro de $\text{KI}:\text{CuI}:\text{PPh}_3$ na escala logarítmica evidenciando a presença do fósforo a 2,010 eV	25
Figura II. 5 Possíveis estequiometrias e estruturas que o halogeneto de Cu(I) pode adoptar ao reagir com PR_3	26
Figura II. 6 Esquema reacional da síntese com DPPM	27
Figura II. 7 Esquema reacional da síntese com DPPE	28
Figura II. 8 (A) $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)]_4$ cúbico (B) $[\text{CuI}(\text{dppm})]_3$ estruturas resolvidas pela cristalografia de Raios-X. Os H foram retirados para melhor visualização	28
Figura II. 9 Equilíbrio dinâmico que poderia estabelecer-se em solução.....	30
Figura II. 10 Espectros ^1H -RMN (a) e ^{31}P -RMN (b) da DPPE livre (azul) e quelante (vermelho) sobrepostos. Na caixa está amplificado o sinal dos metilenos enantiotópicos na fosfina livre .	31
Figura II. 11 Rotação à volta do eixo: Quando o ligando quelante é simétrico a molécula é sobreponível com a sua imagem, o mesmo não acontece caso o ligando seja assimétrico	32

Figura II. 12 A bipyridina e a etilenodiamina ambos agentes quelantes simétricos. A coordenação com o azoto a tracejado.....	33
Figura II. 13 Rotação de 90 graus à volta do eixo não poderia sobrepor totalmente a molécula com a sua imagem devido aos anéis trancados.....	33
Figura II. 14 Sobreposição do espetro ^1H -RMN da PPh_3 livre (azul) com o do $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]_4$ (vermelho).....	34
Figura II. 15 Sobreposição do espetro ^1H -RMN da DPPM livre (azul) com o do $[\text{Cu}(\text{dppm})]_3$ (vermelho).....	35
Figura II. 16 Espetros de infravermelho das fosfinas livres sobrepostos aos dos complexos. (a) Ligações P-CH ₂ , (b) Ligações P-Ph.....	37
Figura II. 17 17 Exemplo de forma de duas orbitais moleculares σ^* distintas influenciando o tamanho dos lóbulos de sinais opostos	38
Figura II. 18 A redução da simetria a volta do Cu em função do modo de coordenação dos ligandos e os modos ativos calculados (a negrito bandas não ativas no IV).....	39
Figura II. 19 Espetro de Raman dos complexos na zona de baixa energia englobando as vibrações M-X. $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]_4\text{-C}$ o polimorfo cúbico,, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]_4\text{-S}$ o polimorfo tipo escada.	40
Figura II. 20 A posição dos ligandos respetivamente aos eixos x, y,z num complexo tetraédrico	41
Figura II. 21 Diagrama de Orbitais Moleculares T_d : (a) com apenas interação σ (b) com interação π	41
Figura II. 22 Esquema de interação π das orbitais 5p do iodeto com a d_{z^2} do cobre	42
Figura II. 23 A cor de emissão e a disposição espacial dos metais no cluster.....	43
Figura II. 24 Correlação polinomial entre a distância Cu(I)-Cu(I) e o máximo de emissão	43
Figura II. 25 Bandas de emissão/excitação de (a) $[\text{Cu}(\text{dppm})]_3$ e (b) $[\text{Cu}(\text{dppe})]_2$	44
Figura II. 26 Bandas de emissão/excitação de $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]_4$: (a) polimorfo cúbico (b) polimorfo tipo escada	45
Figura II. 27 Avariguar a EGL e a sua relação com a distância Cu(I)-Cu(I)	46
 Figura IV. 1 Esquema de recristalização pelo método de difusão de vapores.....	 53

Índice de tabelas

Tabela I. 1	Eletronegatividade, raio aniônico e potencial de redução dos halogénios.....	5
Tabela II. 1	Resumo de tentativas realizadas partindo de diversos sais de iodeto.....	22
Tabela II. 2	Resumo de sínteses realizadas partindo de diversos sais de iodeto	23
Tabela II. 3	Dados cristalográficos para os compostos da figura II-8	29
Tabela II. 4	Distâncias (Å) e ângulos (°) relevantes	29
Tabela II. 5	Desvios químicos do ^{31}P das fosfinas livres e coordenantes para calcular o Δ_R	31
Tabela II. 6	Cálculo do $\Delta\delta_p$ e comparação entre comprimentos da ligação P-C	35
Tabela II. 7	Frequências de vibração em relação à ligação P-C na zona de infravermelho médio.	37
Tabela II. 8	Resumo de dados espectroscópicos em ordem crescente da energia de emissão ...	42
Tabela IV. 1	Lista de reagentes e solventes usados na síntese com CuI	52
Tabela VI. 1	Contribuição dos átomos não deslocados pela operação de simetria no valor de Γ_i	59

Abreviaturas

Abs	Absorção
AE	Análise Elementar
CC	<i>Cluster-Centered</i>
CP/MAS	<i>Cross Polarization- Magic Angle Spinning</i>
EECC	Energia de Estabilização do Campo Cristalino
Em	Emissão
HE	<i>Hight Energy</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HSAB	<i>Hard and Soft Acid and Bases</i>
ISC	<i>Intersystem Crossing</i>
LE	<i>Low Energy</i>
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
LMCT	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MLCT	<i>Metal to Ligand Charge Transfer</i>
OA	Orbital Átomica
OM	Orbital Molecular
R.T	<i>Room Temperature</i>
RQL	Rendimento Quântico de Luminescência
RTIL	<i>Room Temperature Ionic Liquid</i>
VSEPR	<i>Valence Shell Electron Pair Repulsion</i>
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i>
δ_p	Desvio químico de fósforo
Δ_R	Desvio químico de anelação
EGL	<i>Energy Gap Law</i>
EAN	<i>Effective Atomic Number</i>
ϑ_{sc}	Eficiência Quântica de <i>Intersystem Crossing</i>
ϑ_p	Eficiência Quântica de Fosforescência
φ_f	Rendimento Quântico de Fluorescência
φ_p	Rendimento Quântico de Fosforescência

I. Introdução

O cobre com a configuração eletrónica $3d^{10} 4s^1$ é um metal de transição e o primeiro membro do grupo 11 da tabela periódica, o mesmo grupo ao qual pertencem a prata e o ouro. Os seus estados de oxidação mais comuns +1 e +2 dão origem ao ião cuproso de configuração d^{10} e ao ião cúprico de configuração d^9 respetivamente, sendo o estado +1 responsável por propriedades excecionais que colocam o Cu(I) numa posição de maior relevância do ponto de vista da fotofísica e da fotoquímica. Nos compostos de Cu(I) as orbitais d totalmente preenchidas não permitem transições eletrónicas d-d centradas no metal pelo que os seus compostos são diamagnéticos e incolores, uma eventual cor seria proveniente do contra ião caso o composto fosse iónico ou de um estado de transferência de carga (MLCT ou LMCT)^[1]. Os compostos de Cu(II), por seu lado, não são adequados para desenvolver materiais luminescentes uma vez que apresentam intensa absorção centrada no metal na zona visível e infravermelho próximo e estes estados eletrónicos perdem rapidamente a sua energia via processos não-radiativos.^[2]

Os complexos de Cu(I) podem ser aniónicos, neutros ou catiónicos, facto que possibilita o desenho e a síntese de estruturas diversificadas (e.g saís, *clusters*) com rico comportamento fotofísico e com aplicações tecnológicas (e.g LED). São ainda compostos que apresentando vantagens económicas/ambientais podem ser uma alternativa interessante a materiais luminescentes baseados em metais como Ru(II), Os(II), Ir(III) e terras raras^[2].

I.1 Complexos de halogenetos de Cu(I)

É possível desenhar e sintetizar complexos de halogenetos de Cu(I) de geometria variada graças ao facto de os halogenetos poderem ser terminais ou ligandos em ponte. A atuação em ponte dos halogenetos entre dois ou três outros átomos de metal é uma importante propriedade estrutural que favorece a formação de compostos poliméricos e *clusters*.

Há essencialmente três estratégias para sintetizar complexos de halogenetos de Cu(I) (ou outros complexos em geral).^[3]

1. Coordenar os ligandos ao halogeneto cuproso como reagente de partida
2. Síntese do correspondente complexo de Cu(II) e redução posterior por agentes externos.
3. Redução do Cu(II) pelos ligandos.

A Interação direta dos ligandos com halogeneto do Cu(I) é o método que envolve menos passos sintéticos pelo que foi aplicado à síntese dos compostos deste estudo numa composição equimolar 1:1 de fosfinas terciárias e o iodeto cuproso. Na forma de *clusters* os compostos de iodeto de cobre apresentam luminescência mais acentuada e maior estabilidade química e fotoquímica do que compostos análogos de cloreto ou brometo ^[4] pelo que foi o halogeneto de cobre (I) eleito.

I.2 Fosfinas e Halogenetos como Ligando

À luz da teoria HSAB (*Hard and Soft Acid Base*) o iodeto e as organofosfinas terciárias são bases de Lewis moles, volumosos e polarizáveis de baixa eletronegatividade devendo formar complexos estáveis com o Cu(I) que sendo um ácido de Lewis mole estabelece ligação de caráter covalente com eles. O iodeto e a trifenilfosfina ocupam os extremos opostos da série espectroquímica enfatizando a capacidade de estabelecerem ligações π com metais de transição que por sua vez é um factor determinante na geometria que o complexo adota.

- **Fosfinas**

As fosfinas terciárias (PR_3) constituem uma série de ligandos em que as propriedades eletrônicas e estéricas podem ser manipuladas de uma maneira sistemática e planeada ao alterar os grupos R ligados ao fósforo. As fosfinas são doadores σ através do par não ligante do fósforo e aceitantes π . Durante muitos anos acreditou-se que as orbitais vazias 3d do fósforo atuavam como aceitantes de eletrão mas atualmente admite-se que é a orbital σ^* envolvida na ligação P-R que assume tal função pois as orbitais 3d situam-se em níveis energéticos demasiado altos. A natureza dos grupos R determina a capacidade relativa doador/aceitante do ligando em função da eletronegatividade do átomo diretamente ligado ao fósforo. Com o incremento da eletronegatividade não só as orbitais σ mas também as σ^* estabilizam visto que energeticamente aumenta a contribuição atômica do átomo de fósforo para a orbital σ^* . O consequente incremento do tamanho da orbital melhora a sobreposição da orbital σ^* com as orbitais d do metal facilitado a retrodoação π (figura I.1).

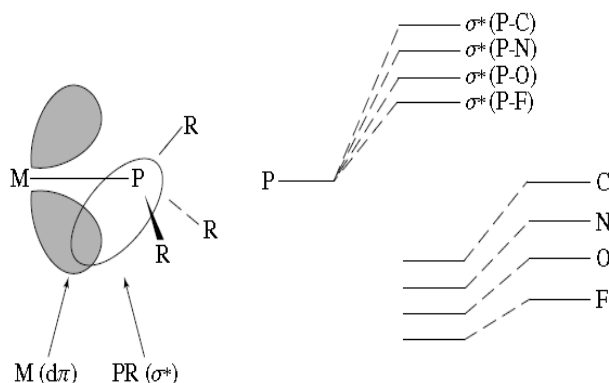


Figura I. 1 Orbitais vazias σ^* da ligação P-R desempenham o papel de aceitante ganhando estabilidade com o aumento de eletronegatividade do átomo ligado ao fósforo [5]

A acidez π das fosfinas segue a seguinte ordem:



No entanto há estudos computacionais que não excluem totalmente as orbitais d do fósforo. As orbitais 3d localizadas no átomo P são essenciais para uma descrição correta da ligação

metal-fósforo porque polarizam (por mistura p-d) as orbitais p participantes na orbital antiligante σ^* da fosfina PR_3 , originando dois lóbulos aceitantes tal como faria uma orbital d pura ^[6] (figura I.2).

Existe então uma certa sinergia na ligação entre a fosfina e o metal atendendo aos dois modos de interagir *i.e* doação σ e retrodoação π .

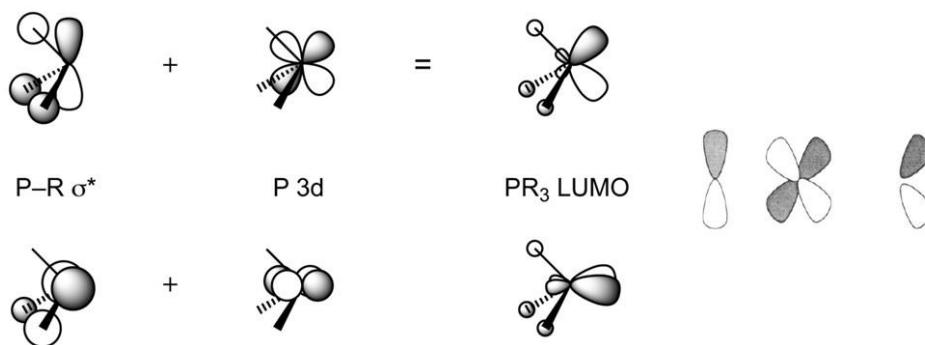


Figura I. 2 O papel das orbitais d na polarização das orbitais p do fósforo ^{[7],[8]}

A figura I.3 ilustra as fosfinas utilizadas neste trabalho, nas três fosfinas escolhidas, o fósforo possui propriedades eletrônicas semelhantes. O facto de a DPPM e a DPPE serem difosfinas pode ser aproveitado para desenhar estruturas em que as propriedades dos complexos não varia pela natureza da fosfina mas sim pela estequiometria e pela geometria que adquirem consoante a difosfina aplicada.

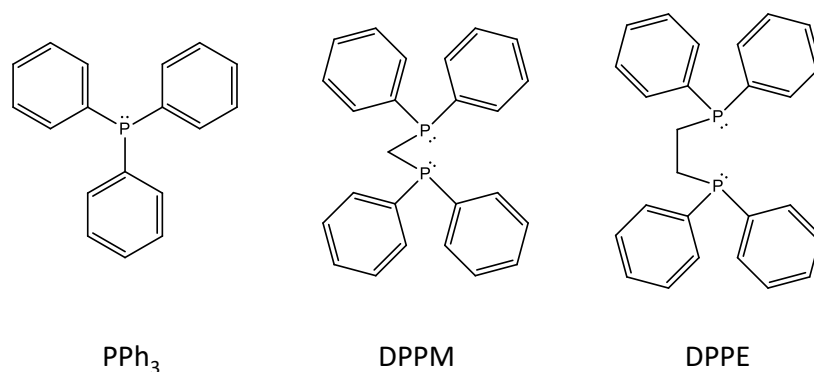


Figura I. 3 A estrutura das fosfinas: Trifenilfosfina (PPh_3), 1,1-Bis(difenilfosfino)metano (DPPM) e 1,2-Bis(difenilfosfino)etano (DPPE)

Em geral as difosfinas podem interagir com o metal como ligando monodentado, agente quelante ou ligando em ponte. ^[9] A tendência de quelar diminui à medida que diminui o tamanho de cadeia alifática nas estruturas $Ph_2P(CH_2)_nPPH_2$. A $n = 2$ corresponde a maior tendência de quelação que provém da conhecida estabilidade de anéis de 5 membros pois DPPE forma

numerosos complexos estáveis em que atua como agente quelante. Existem porém complexos em que a DPPE funciona como ligando em ponte e é raro encontrar complexos contendo-a na forma monodentada. ^[10]

Na DPPM (n=1) a existência de um só átomo central tem consequências geométricas interessantes: por um lado impõe restrições para que a fosfina possa atuar com um bom ligando quelante e por outro torna-a um excelente ligando ponte. A DPPM pode quelar, no entanto impõe uma geometria contendo um anel de 4 membros com elevada tensão anular que desestabiliza a quelação. Atuando como um ligando em ponte acaba por forçar a proximidade de dois centros metálicos promovendo desta maneira a formação de anéis de cinco membros em que está também envolvida uma ligação metal-metal (figura I.4). ^[11]

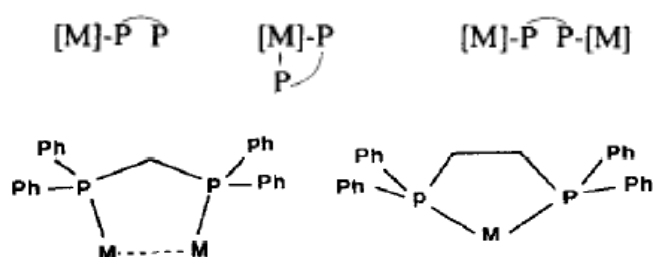


Figura I. 4 Vários modos de ligação de difosfinas podendo formar anéis de 5 ^{[9],[10]}

- **Halogenetos**

Em relação aos complexos de coordenação os halogenetos são normalmente bons doadores σ e também doadores π devido à presença de orbitais p_{π} preenchidas. Os halogenetos como ligandos de metais de transição podem então reforçar a retrodoação π na presença de outro ligando com acidez- π . Os halogenetos frequentemente atuam em ponte entre dois centros metálicos numa estrutura M-X-M. As duas ligações de cada halogeneto com os metais em M-X-M podem ser tratadas através da teoria de orbitais moleculares num grupo de 3c-4e (três centros e quatro orbitais). Uma das reações característica e importantes dos halogenetos em ponte, especialmente pontes de Cl, Br e I, é serem clivadas por bases de Lewis como aminas e fosfinas terciárias. ^[3] A síntese dos complexos deste estudo está baseada em tal clivagem atendendo a estrutura polimérica do CuI em que entre os iões coordenados tetraedricamente se encontram intercalados iodetos em ponte (figura I.5).

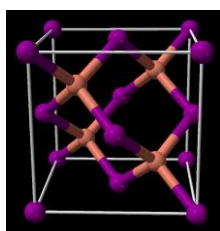


Figura I. 5 Estrutura cristalina de CuI (tipo blende)

A tabela I.1 fornece dados úteis acerca dos halogenetos que podem ajudar a compreender as propriedades estruturais e eletrônicas dos complexos que integram.

Tabela I. 1 Eletronegatividade, raio aniônico e potencial de redução dos halogénios^[12]

X₂	χ	X⁻(Å)	E⁰ (V) vs SHE
F₂	4,0	1,33	+2,87
Cl₂	3,0	1,81	+1,39
Br₂	2,8	1,96	+1,07
I₂	2,2	2,20	+0,62

Verifica-se que entre os halogénios o iodo (I₂) possui o potencial de redução mais baixo (menor tendência para ganhar um eletrão) sendo o anião resultante I⁻ um agente redutor moderado, bastante volumoso, muito polarizável e com a eletronegatividade mais baixa na série de halógenos. ^[13]

Do ponto de vista sintético o anião iodeto é relativamente hidrofóbico pelo que os seus sais de sódio e potássio são solúveis em acetona e acetonitrilo ^[14] respetivamente, facto de apreciável utilidade nos processos de síntese e purificação.

I.3. Clusters e ligação Metal-Metal

A visão tradicional de um complexo consiste num único catião metálico rodeado de ligandos. No entanto existem vários complexos polinucleares que nas suas estruturas se verifica a presença de dois ou mais centros metálicos com distância M-M comparável ou até mais curta que no metal elementar, ^[15] situação que se verifica em *clusters*. Uma definição rigorosa restringe o termo *cluster* a estruturas cíclicas triangulares ou maiores com ligações M-M, excluindo sistemas binucleares lineares ou estruturas em que a presença de ligandos em ponte mantém os centros metálicos próximos, isto é, uma estabilização pela interação M-L-M e não M-M. Contudo geralmente qualquer sistema possuindo distâncias M-M suficientemente curtas para haver interação, se pode considerar um *cluster* sem sublinhar o rigor da definição. ^[16]

A distância curta M-M pode ser interpretada como indicativa da existência de uma contribuição ligante entre dois metais adjacentes. Por outro lado se a distância for superior ao dobro do raio metálico é razoável concluir que a ligação ou é inexistente ou então muito fraca. ^[16] Caso a distância permita suspeitar uma possível ligação, esta pode ser simples ou múltipla consoante a coalescência das orbitais d disponíveis nos dois centros metálicos. Considerando dois iões livres com as cinco orbitais d disponíveis é possível estabelecer 5 tipos de ligação diferentes ao longo do eixo dos zz:

- Uma σ pela sobreposição de duas orbitas d_{z^2}
- Duas π através da sobreposição lateral das d_{xz} ou d_{yz}
- Duas δ pela sobreposição frontal das d_{xy} ou $d_{x^2-y^2}$

A figura I.6 mostra a combinação linear entre as orbitais atômicas d e a relativa energia das Orbitais Moleculares ligantes e antiligantes.

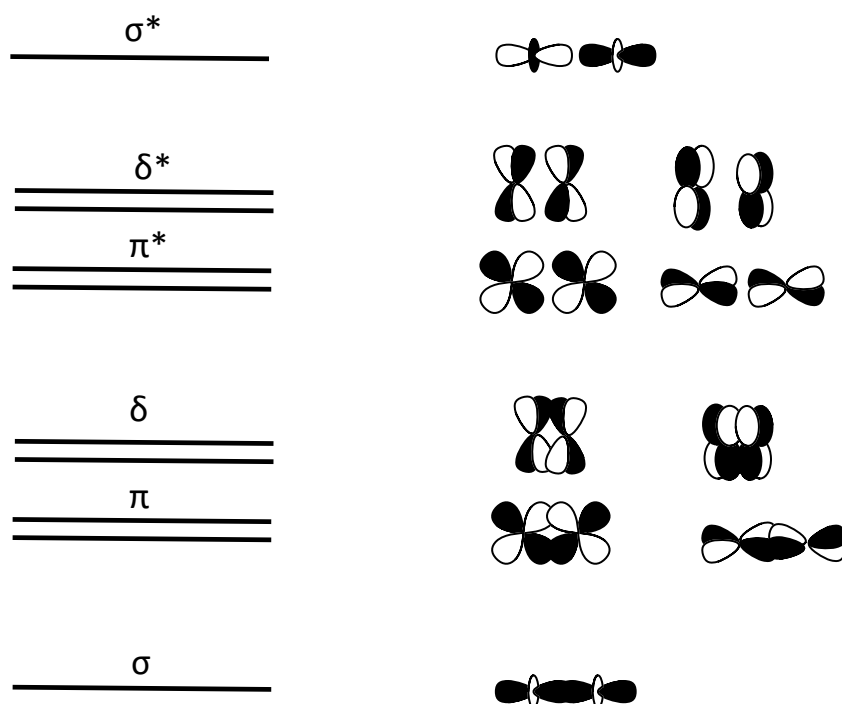


Figura I. 6 Combinação linear das orbitais atômicas d e as respectivas Orbitais Moleculares resultantes ^[16]

A posição do metal na tabela periódica, o seu estado de oxidação e os ligandos que o coordenam são decisivos no número e tipo de ligações M-M. Metais situados no início da série de transição estabelecem ligação M-M nos estados de oxidação intermédio entre +2 e +4 e na presença de ligandos doadores π como halogenetos. Os metais situados no fim da série na maioria dos casos formam ligação M-M em baixos estados de oxidação na presença de ligandos aceitantes π tipicamente o CO (monóxido de carbono). Em geral os metais da primeira série de transição (3d) não podem formar ligação metálica nos estados de oxidação elevados, contudo em baixos estados de oxidação (caraterístico de organometálicos) os metais da primeira série também podem estabelecer ligações M-M. ^{[17],[18]}

Em última análise a cristalografia de raios-X é a técnica que permite decidir se uma distância M-M é curta o bastante para se poder assumir a presença de uma ligação entre dois centros metálicos, suficientemente longa para excluir ligação ou uma distância intermédia que dificulta uma distinção clara. ^[5]

Interação d^{10} - d^{10} : Atendendo à distância Cu-Cu no metal de 2,40 Å, as distâncias Cu-Cu compreendidas entre 2,38 e 3,2 Å encontradas frequentemente em estruturas polinucleares de Cu(I) sugerem a presença de interações ligantes M-M. Contudo, nestas estruturas há sempre ligandos em ponte com responsabilidade pela proximidade dos centros metálicos. Adicionalmente no Cu(I) de configuração d^{10} a ligação M-M seria fraca devido ao preenchimento total das orbitais moleculares provenientes da interação d-d (contribuição ligante e antiligante equivalentes).

Imaginando a aproximação de dois íons livres de configuração d^{10} as 5 orbitais d de um catião misturam-se com as 5 orbitais d do outro resultando em 10 orbitais moleculares pelas interações ligantes σ , π , δ e as respectivas antiligantes σ^* , π^* , δ^* . Na linguagem de Orbitais Moleculares acomodar os 20 elétrons nas 10 OM significa popular de maneira igual as OM ligantes e antiligantes que equivale a não formação da molécula ou seja voltando para os dois átomos isolados, significando uma interação repulsiva.

Por essas razões tais compostos frequentemente são referidos como agregados em detrimento da designação *clusters* mais restritiva [3]. Contudo, estudos computacionais demonstram que a aparente interação repulsiva entre os dois centros metálicos de camadas preenchidas d^{10} pode converter-se numa interação atrativa entre os Cu(I) na estrutura de *clusters*. Esta interação atrativa é conhecida pelo termo “Cuprofilia”.

A razão para essa componente atrativa reside nas orbitais atômicas 4s e 4p vazias do Cu(I). A mistura das orbitais 4s de ambos os cátions origina orbitais σ e σ^* , do mesmo modo que a mistura das orbitais 4p origina uma σ e uma σ^* , duas π e duas π^* . As três orbitais σ (σ_{3d} σ_{pz} σ_s) misturam-se originando 3 novas OM com consequências nas energias relativas: σ_{3d} torna-se mais ligante, σ_{pz} e σ_s tornam-se menos ligantes. As três orbitais σ^* (σ_{3d}^* σ_{pz}^* σ_s^*) originam também 3 novas OM em que σ_{3d}^* se torna menos antiligante e as σ_{pz}^* e σ_s^* mais antiligantes.

Dessa forma o efeito antiligante da orbital σ_{3d}^* deixa de compensar o efeito ligante da orbital σ_{3d} . O resultado final é uma ligeira atração d^{10} - d^{10} e não uma verdadeira ligação covalente M-M. Claro que a ligação M-M se formaria no caso extremo em que a energia da orbital σ_{3d}^* desça ao ponto de se transformar numa orbital não-ligante a acomodar um par não-ligante de elétrons [19] (figura I.7-(b)).

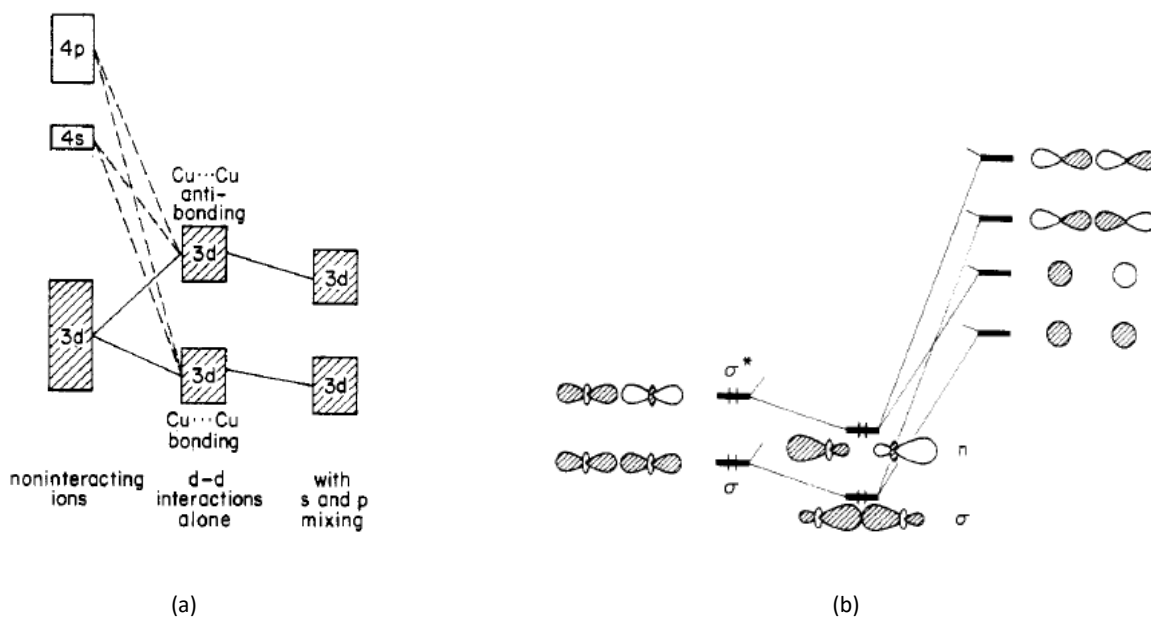


Figura 1. 7 (a) Atração d^{10} - d^{10} proveniente da participação das orbitais 4s e 4p. (b) eventual transformação de σ^* numa orbital não-ligante ^[19]

I.4. Luminescência

Luminescência, Tempo de vida, Rendimento Quântico e desvio de Stokes.

Um complexo é fotoluminescente se emite luz depois de ter sido eletronicamente excitado pela absorção de radiação. A excitação pela radiação corresponde a alteração da configuração eletrônica de menor energia *i.e* o estado fundamental para outra configuração eletrônica da molécula de maior energia, isto é, o estado excitado. A molécula excitada perde o seu excesso de energia decaindo para o estado fundamental, ou seja as moléculas excitadas sobrevivem durante um determinado tempo de vida *i.e* tempo médio em que passam no estado excitado antes do regresso ao estado fundamental.

É possível distinguir dois tipos de processos luminescentes: a fluorescência com decaimento rápido (tempo de vida curto) e fosforescência com decaimento lento (tempo de vida prolongado). No entanto a duração do tempo de vida por sua vez é a consequência da natureza dos estados envolvidos no mecanismo de desativação. A fluorescência é o decaimento radiativo a partir de um estado excitado da mesma multiplicidade de spin que o estado fundamental sendo a transição permitida pela regra de seleção de spin é rápida, com um tempo de vida na ordem de nanossegundos. A fosforescência é o decaimento radiativo a partir de um estado excitado de multiplicidade diferente do estado fundamental, a transição é proibida por spin e é lenta, com um tempo de vida da ordem de microssegundos ou até segundos. ^[16]

A relaxação do estado excitado nem sempre é acompanhada por emissão de luz. A luminescência compete com decaimentos não radiativos principalmente através da dissipação de calor para o meio envolvente mediante vibrações térmicas, ou outros processos com por

exemplo reações redox, transferência de energia não radiativa, reacções ácido-base de estado excitado, etc. pelo que é preciso quantificar a eficiência da emissão de luz através do Rendimento Quântico de Luminescência (RQL). De um modo geral o RQL é a razão entre o número de moléculas que emitem por unidade de tempo por unidade de volume e o número de quanta absorvidos por unidade de tempo por unidade de volume. [20]

O diagrama de Jablonski apresentado na figura I.8 ilustra com clareza como se define o RQL a partir dos processos radiativos e não radiativos envolvidos na relaxação do estado excitado S_1 para o estado fundamental S_0 (S significa singuleto e T significa tripleto). O estado fundamental dos compostos de Cu(I) é singuleto, proveniente da sua configuração d^{10} , onde todos os electrões estão emparelhados.

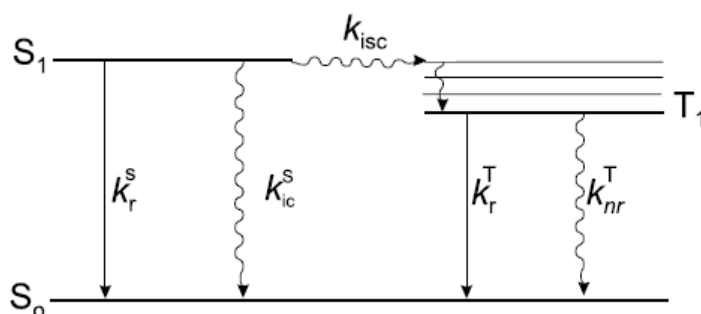


Figura I. 8 Diagrama de Jablonski e as constantes cinéticas de decaimentos [21]

A cada processo corresponde uma constante cinética (k) que serve para quantificar a extensão do processo em questão, que se resume na tabela que se segue.

ϕ_f corresponde ao Rendimento Quântico de Fluorescência e ϕ_p ao Rendimento Quântico de fosforescência que por sua vez depende das eficiências quânticas. As eficiências quânticas expressam as probabilidades de a espécie M^* quando formado sofrer conversão intersistema (ϑ_{isc}) para originar M^{**} e M^{**} quando formado emitir para voltar ao estado fundamental (ϑ_p). Evidentemente se a conversão intersistemas dominar outras vias de relaxação disponíveis a M^* i.e $k_{isc} \gg k_{ic}^S$ a ϑ_{isc} assume um valor perto de unidade e a probabilidade de atingir o estado tripleto é elevada, da mesma maneira se a fosforescência dominar outras vias não radiativas disponíveis a M^{**} i.e $k_r^T \gg k_{nr}^T$ a ϑ_p assume valor perto de unidade e o ϕ_p será elevado [20].

Fluorescência:			Fosforescência		
$M+h\nu \rightarrow M^*$	Absorção	$k_{abs}[M][h\nu]$	$M+h\nu \rightarrow M^*$	Absorção	$k_{abs}[M][h\nu]$
$M^* \rightarrow M+h\nu'$	Decaimento radiativo	$k_r^S[M^*]$	$M^* \rightarrow M^{**}$	Conversão inersistema	$k_{isc}[M^*]$
$M^* \rightarrow M$	Outros decaimentos	$k_{ic}^S[M^*]$	$M^* \rightarrow M$	Decaimentos a partir de S_1	$k_{ic}^S[M^*]$
			$M^{**} \rightarrow M+h\nu''$	Decaimento radiativo	$k_{T_1}^T[M^{**}]$
			$M^{**} \rightarrow M$	Outros Decaimentos a partir de T_1	$k_{nr}^T[M^{**}]$
(1) $\varphi_f = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{ic}^S}$			(2) $\varphi_p = \frac{k_r^T \times k_{isc}}{k_{ic}^S \times k_{nr}^T}$		
			(3) $\varphi_p = \vartheta_{isc} \times \vartheta_p$		
			(4) $\vartheta_{isc} = \frac{k_{isc}}{k_{ic}^S}$, $\vartheta_p = \frac{k_r^T}{k_{nr}^T}$		

O grau de reorganização entre o estado fundamental e o estado excitado pode ser estimado pelo desvio de Stokes que é diferença em energia entre as bandas de absorção e a banda de emissão. De acordo com a regra de Hund que afirma que para dois elétrons em diferentes orbitais a configuração com spins paralelos ($\uparrow\uparrow$) é sempre de menor energia do que a configuração de spins emparelhados ($\uparrow\downarrow$), a emissão do estado tripleto (fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$) será sempre de menor energia do que a emissão do estado singleto (fluorescência $S_1 \rightarrow S_0$), por isso os estados tripletos são caracterizados por desvios de Stokes maiores com sobreposição negligenciável entre as bandas de absorção/excitação ($S_0 \rightarrow S_1$) e as bandas de emissão ($T_1 \rightarrow S_0$).

A figura I.9 esquematiza como se calcula o valor de desvio de Stokes sendo a unidade usual número de ondas (cm^{-1}).

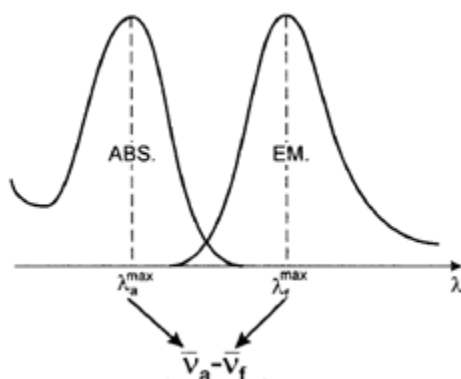


Figura I. 9 Desvio de Stokes expresso em número de ondas [21]

Luminescência nos *clusters*

A presença de ligandos com orbitais π^* de baixa energia e.g piridina e bisfenantrolina favorece a formação do estado excitado singuleto $^1\text{MLCT}$ (*Metal to Ligand Charge Transfer*) que por sua vez pode sofrer ISC para originar $^3\text{MLCT}$ [2]. Emissão a partir de tais estados excitados é característica de complexos mononucleares catiónicos pelo que os *clusters* ocupam uma posição distinta em termos de luminescência. Nalguns casos os *clusters* de iodeto cuproso exibem duas bandas de emissão designadas HE (*high energy*) e LE (*low energy*). Todos os *clusters* de $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$ exibem bandas intensas de LE, mas as bandas de HE só se observam caso L sejam aminas aromática sublinhando a participação de orbitais π^* e a emissão do estado excitado MLCT, pelo que a banda LE dos *clusters* com ligandos saturados sem participação de orbitais π^* pode ser atribuída a emissão de um estado excitado característico ao cerne de Cu_4I_4 independente de L, estado excitado este que é denominado CC (*cluster centered*) na literatura. [22]

O estado CC por sua vez pode ser considerado uma transição centrada no metal $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$ fortemente modificado pela interação Cu-Cu.[23] Como já foi referido tal interação origina novas orbitais moleculares com consequências espectroscópicas (batocromismo) ilustrada na figura I.10. A transição no Cu(I) monomérico ($3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$) é proibida pelas regras de seleção de paridade e de alteração de momento angular orbital, no entanto em ambientes amorfos (e.g vidros) distorções à simetria perfeita tornam a transição parcialmente permitida. Em materiais dopados com o Cu(I) observam-se duas emissões distintas atribuídas ao Cu(I): emissão do cobre monomérico e emissão do cobre dimérico de menor energia. A formação do cobre dimérico na matriz de materiais dopados pode ser explicada pela mobilidade dos iões Cu(I) promovida pela irradiação ultravioleta. [24]

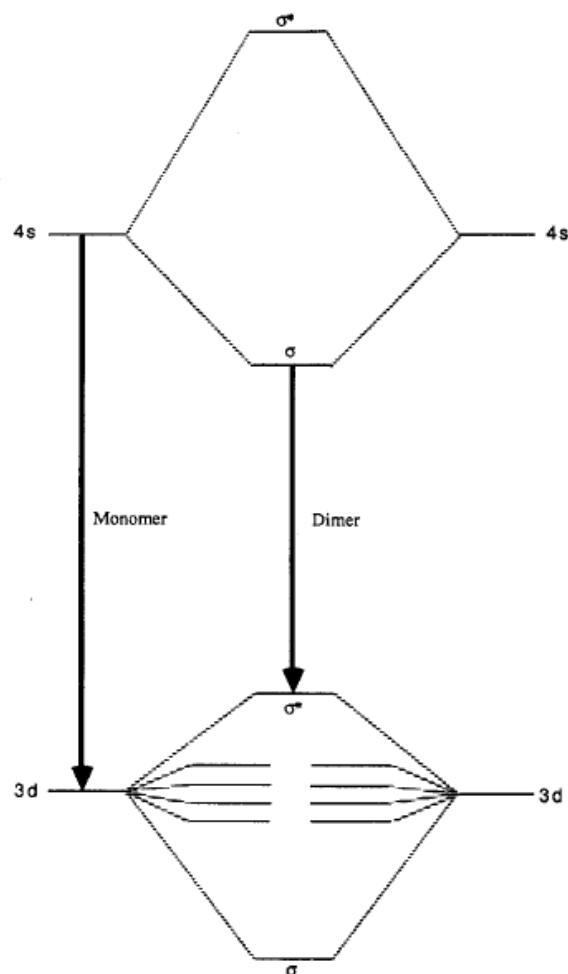


Figura I. 10 Desvio batocrômico na emissão como consequência espectral da interação Cu(I)-Cu(I) [24]

Em ambientes de simetria definida, como a existente em complexos, a formação do dímero Cu(I)...Cu(I) é promovida pelo esqueleto do complexo, pelo que a distância Cu-Cu é um parâmetro fundamental para permitir a existência de bandas de CC. Acredita-se que a distância deve ser mais curta do que o raio de interação orbital cujo valor estimado é de 2,8 Å. Se a distância entre dois centros metálicos exceder esse valor crítico as orbitais do metal não interagem e as bandas CC não se observam. [2]

1.5. Líquidos Iônicos

Obter um líquido iônico à base de complexos luminescentes é um desafio interessante do ponto de vista científico e tecnológico. Em geral os complexos de cobre(I) não apresentam luminescência apreciável em solução^{[23],[25]}, porém se o estado físico intrínseco do composto puro for um líquido tratar-se-ia de um complexo luminescente líquido independente do solvente.

Pelo Grupo de Fotoquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia já foram desenvolvidos vários RTILs (*Room Temperature Ionic Liquids*) cujo catião é o [P_{6,6,6,14}] Trihexil-tetradecil Fósônio. Um fósônio volumoso de longas cadeias alifáticas que lhe atribui propriedades

adequadas para formar líquidos iônicos com fluidez à temperatura ambiente (figura I.11) pelo que associar um complexo aniônico a $[P_{6,6,6,14}]$ constitui um dos objetivos mais desafiantes deste estudo.

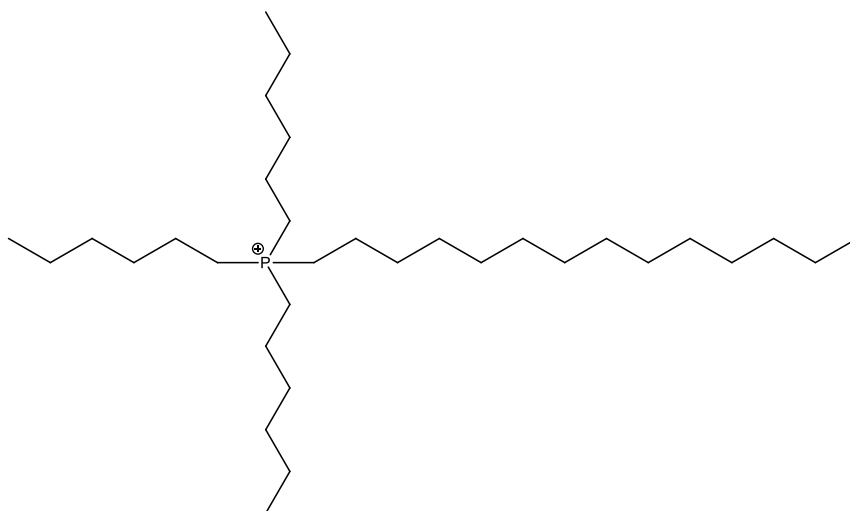


Figura I. 11 A estrutura do catião $[P_{6,6,6,14}]$

Na literatura existe a síntese do sal $PPh_3Me[Cu(PPh_3)Br_2]$ constituído pelo catião fosfônio $[PPh_3Me]^+$ associado ao complexo aniônico $[Cu(PPh_3)Br_2]^-$ que se isola a partir de uma solução equimolar de PPh_3 , $CuBr$ e PPh_3MeBr [26]. Nesta síntese o sal de fosfônio de partida é o $[PPh_3Me]Br$ que cede o seu contra-íão Br^- para entrar na primeira esfera de coordenação do cobre, formando desta maneira um complexo aniônico tricoordenado planar. A planaridade do anião poderia proporcionar interações metalofílicas $Cu...Cu$ sem intervenção de ligandos em ponte (figura I.12-A). Neste trabalho propôs-se outra síntese baseada na mesma estratégia que engloba a interação $Cu...Cu$ com intervenção de ligandos em ponte usando difosfinas de fórmula $PPh_2(CH_2)_n PPh_2$ que poderiam permitir modelar a distância entre os dois Cu consoante o tamanho da cadeia alifática(n), (figura I.12-B).

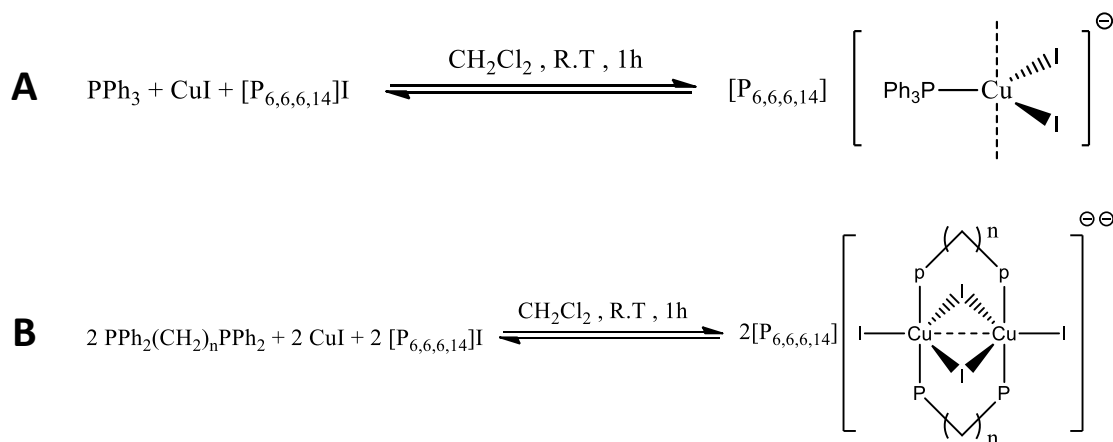


Figura I. 12 Esquema sintético de complexos aniônicos, posição de eventual metalofilia a tracejado

I.6.Caracterização Estrutural

Espetroscopia Vibracional e a Teoria dos Grupos

Tanto espectroscopia de Infravermelho como a espectroscopia de Raman são espectroscopias vibracionais, isto é, permitem identificar transições entre níveis vibracionais das moléculas quando são irradiadas.

O espectro de infravermelho surge da absorção da luz pela amostra irradiada. Se a energia dos fótons absorvidos provocar transição entre níveis vibracionais, a luz transmitida terá uma frequência diferente correspondente a energia de transição ocorrida. A intensidade da luz transmitida depende da mudança do momento dipolar durante a vibração provocada pelos fótons absorvidos, caso o momento dipolar da molécula não se altere a intensidade será zero logo não se deteta sinal no infravermelho.

O espectro de Raman surge da luz que a amostra irradiada dispersa. Se a dispersão for inelástica os fótons terão uma frequência diferente e a diferença corresponde a energia da transição efetuada pela colisão dos fótons. A intensidade da luz dispersa depende da mudança de polarizabilidade durante a vibração. Se a intensidade for zero significa que a molécula não sofreu alteração na sua polarizabilidade logo não se deteta sinal no Raman. ^[27]

Uma vibração molecular implica a mudança da posição dos átomos relativamente ao resto da molécula, uma dada molécula constituída de n átomos possui $3n$ graus de liberdade no entanto numa simples translação ou rotação preserva-se a posição dos n átomos um em relação ao outro pelo que para prever os modos vibracionais é preciso tirar as 3 translações e as 3 rotações (2 no caso de moléculas lineares) que resulta em $3n-6$ ou se a molécula for linear em $3n-5$ modos vibracionais. Cada um dos modos potencialmente dá origem a uma frequência de vibração que consoante a simetria da molécula em questão pode ser ativo ou inativo na espectroscopia de infravermelho e/ou de Raman.

Ser ativo ou inativo equivale a uma certa transição ser permitida ou proibida. Calcular teoricamente as referidas intensidades é uma maneira de verificar isso visto que o valor zero calculado para a intensidade equivaleria a uma transição proibida. Contudo recorrendo à Teoria dos Grupos e às tabelas dos grupos pontuais é possível calcular os modos ativos. A teoria dos grupos atribui a cada modo vibracional um termo quadrático ou linear sendo os termos lineares ativos no Infravermelho e os termos quadráticos ativos no Raman. ^[28]

Serão apresentados no anexo A as tabelas dos grupos de simetria relevantes neste trabalho e o correspondente cálculo de modos vibracionais ativos.

³¹P-RMN

O fósforo de massa atômica ímpar (31) e número atômico ímpar (15) e de abundância natural 100% tem tal como o ¹H um momento magnético $I=1/2$ que por ser um núcleo dipolar origina sinais fortes e estreitos na espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear. O ³¹P-RMN é muito útil para estudar complexos de fosfinas, no entanto o fósforo frequentemente encontra-se ligado a núcleos quadrupulares ($I > 1/2$) de metais como ⁵⁹Co, ⁶³Cu, ⁶⁵Cu, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹³Ir e ¹⁹⁷Au podendo causar alargamento significativo do sinal de ³¹P no espectro de RMN pelo que as constante de acoplamento com metais J_{PM} medem-se pela espectroscopia CP/MAS ³¹P-RMAN no estado sólido^[29].

As fosfinas livres e coordenadas devem apresentar desvios químicos diferentes. Uma vez que a doação σ retira densidade eletrônica, espera-se um desvio para campo baixo mas por outro lado a retrodoação- π do metal blindaria o núcleo do P causando um desvio para campo alto. Ao coordenar com metais espera-se um desvio contrabalançado dependendo da magnitude do desvio para campo baixo devido a doação σ e a magnitude do desvio para campo alto devido a retrodoação- π . O parâmetro quantificador é o desvio químico de coordenação:

$$(5) \Delta\delta_p = \delta_p(\text{complexo}) - \delta_p(\text{ligando livre})$$

Outro parâmetro de enorme utilidade é o Desvio de Quelação (Anelação) que se observa no caso das fosfinas quelantes. O Desvio Químico de Anelação Δ_R é o valor de desvio químico observado para o ³¹P no anel que forma com o metal, comparado com o desvio químico do ³¹P num complexo em que o ligando quelante é substituído por dois ligandos monodentados que tenham grupos R semelhantes à volta do fósforo.

A grandeza de Δ_R depende de vários fatores tais como o metal, a natureza dos grupos R (que por sua vez afetam a doação σ e aceitação π do P) e o tamanho do anel, no entanto o sinal varia consoante o tamanho do anel tal que anéis de 4 e 6 membros provocam desvios para campo alto ($\Delta_R < 0$) ao passo que anéis de 3 e 5 causam desvios para campo baixo ($\Delta_R > 0$).

Este parâmetro é útil para detetar espécies em que a difosfina quela o metal e as espécies com difosfinas monodentadas cuja caracterização de outra maneira seria extremamente difícil exceto pela cristalografia de raios X.^[5]

Neste trabalho os espectros de ³¹P-RMN são obtidos em solução com desacoplamento de todos os prótons dos ligandos para simplificar os espectros pelo que é utilizada a notação ³¹P-{¹H}-RMN no Procedimento Experimental.

Ao contrário de ¹H-RMN uma análise quantitativa dos espectros de ³¹P-RMN não será de confiança devido a tempo de relação T_1 prolongado do núcleo ³¹P fazendo com que a área integral dos sinais não seja proporcional ao número de núcleos que se encontram no mesmo ambiente químico. Sendo assim a análise de ³¹P-RMN neste trabalho é meramente qualitativa

atendendo essencialmente ao número dos sinais no espectro para avaliar a qualidade das sínteses. No que diz respeito a valores de δ_p convém usar o H_3PO_4 85% como referência externa (num capilar selado que se insere no tubo de RMN) de modo a poder comparar os desvios químicos com os valores tabelados etc. Neste trabalho não foi usada a referência externa, no entanto os δ_p foram interpretados de forma relativa.

XRF

Fluorescência de Raios-X (XRF) é um poderoso método analítico para a identificação de quase todos os elementos presentes numa amostra (Be-U). Fótons de elevada energia emitidos por uma fonte de raios-X são capazes de interagir com as camadas internas dos átomos (K,M,L...) ejetando um eletrão pelo efeito fotoelétrico. A existência de uma posição vaga numa camada particular resulta numa cascada de transições eletrónicas para ocupar as posições vagas que se formam sucessivamente. As transições ditadas pelas regras de seleção, estão todas correlacionadas com a emissão de um fóton com a energia bem definida correspondente a diferença de energia entre as camadas envolvidas num átomo específico. A emissão de radiação característica do átomo permite a sua identificação. A característica mais impressionante da XRF é permitir a análise quantitativa e qualitativa de quase todos os elementos presentes numa amostra desconhecida. [30] Embora sob certas condições específicas seja possível efetuar uma análise quantitativa, uma simples análise qualitativa é exequível de um modo mais rápido e mais eficiente para confirmar apenas a presença ou ausência dos elementos. Neste trabalho a XRF foi utilizada para avaliar a incorporação do potássio na estrutura dos sais sintetizados.

Difração de Raios-X

As técnicas espectroscópicas como RMN, IV, etc. normalmente fornecem dados estruturais satisfatórios relativamente a compostos orgânicos, os compostos inorgânicos porém devido ao facto de estabelecerem uma vasta variedade de ligações de natureza diversa, não podem ser totalmente caracterizados pelos métodos espectroscópicos. Estudar a natureza das ligações depende sensivelmente do conhecimento acerca das distâncias e dos ângulos estabelecidos entre os átomos cujas posições relativas na estrutura da molécula podem ser determinadas pela cristalografia dos raios-X com precisão e pouca ambiguidade. [16]

A determinação da estrutura tridimensional das moléculas requer que os seus átomos estejam dispostos segundo um padrão que se repete periodicamente em três dimensões constituindo uma rede cristalina. A rede cristalina porém nunca é infinita existindo sempre imperfeições que interrompem a repetição periódica, trata-se dos defeitos cristalinos. O defeito cristalino mais evidente é a interface que separa os cristalitos adjacentes que é sempre presente até nos monocristais de boa qualidade. Um “monocristal” portanto consiste num cristalito cuja extensão até à interface é contínua e intacta. [31],[32]

Para qualquer rede cristalina é imaginável uma unidade básica de construção chamada de Célula Unitária, tal que colocando muitas dessas unidades idênticas uma ao lado doutra, todas orientadas da mesma maneira, reconstrui-se um cristal inteiro. [33] Em relação ao cristal em estudo é preciso então saber quais os átomos que constituem a sua célula unitária e qual é a orientação das células no espaço. Na Cristalografia dos Raios-X um feixe monocromático de Raios-X é incidido num monocristal da amostra. O feixe incidente é difratado a vários ângulos pela nuvem eletrônica em volta dos átomos criando um padrão de pontos (figura I.13). A intensidade dos feixes difratados dá indicações sobre a posição dos átomos na célula unitária e a posição relativa dos pontos fornece informação acerca do arranjo das células unitárias no espaço. [5]

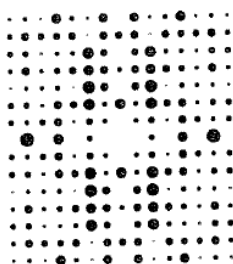


Figura I. 13 Exemplo de difração por um monocristal criando um padrão de pontos de intensidades diferentes [34]

Para garantir a qualidade da estrutura determinada convém usar um monocristal bastante grande que contenha suficiente número de células unitárias. Há uma grande variedade de métodos experimentais de cristalização para obter monocristais de boa qualidade, contudo o princípio básico de qualquer método consiste em nucleação e crescimento. Vários núcleos de cristalização e um crescimento rápido resulta em milhares de pequenos cristais orientados aleatoriamente, situação idêntica ao que se verifica num pó. Poucos núcleos e um crescimento lento resulta em cristais de maior dimensão e de melhor qualidade.

Os métodos utilizados neste trabalho serão descritos no Procedimento Experimental.

Determinação de Rendimento Quântico de Luminescência pelo Método Absoluto/Esfera Integradora

A determinação do Rendimento Quântico de fotoluminescência (RQL) de um material pode ser efetuado pela técnica relativa ou absoluta. A desvantagem da técnica relativa é exigir um padrão luminescente bem conhecido, de preferência com propriedades de excitação e de emissão semelhantes às do composto sob estudo. No que diz respeito a amostras sólidas cabe realçar que a medição do RQL é ainda mais complicada devido ao facto de a luminescência não ser emitida uniformemente no espaço podendo ser direcionada, uma vez que a espessura da amostra provoca a excitação não uniforme ao longo do seu volume. [35]

As moléculas do mesmo composto podem interagir com a luz incidente de diversas maneiras por exemplo há moléculas que não absorvem os fótons incidentes, dispersam-nos alterando a sua direção aleatoriamente. Há moléculas que absorvem os fótons mas não revelam emissão e há as que ao absorverem os fótons acabam por emitir num determinado comprimento de onda. Os fótons emitidos no caminho que percorrem até a detecção podem encontrar dispersantes ou absorventes especialmente na presença de impurezas na amostra pelo que o espectro final é o resultado de todas as interações excitação-dispersão-emissão no intervalo entre a excitação e a detecção dos fótons emitidos. Para ultrapassar os fatores geométricos inerentes à medição da luminescência no estado sólido e evitar a dependência de padrões bem conhecidos é conveniente recorrer à técnica absoluta. A medição pela técnica absoluta é efetuada utilizando esfera integradora que apresenta a vantagem de permitir a captura de toda a luz emitida e dispersa pela amostra em qualquer direção. O procedimento geral do método consiste em três passos esquematizados pela figura I.14:

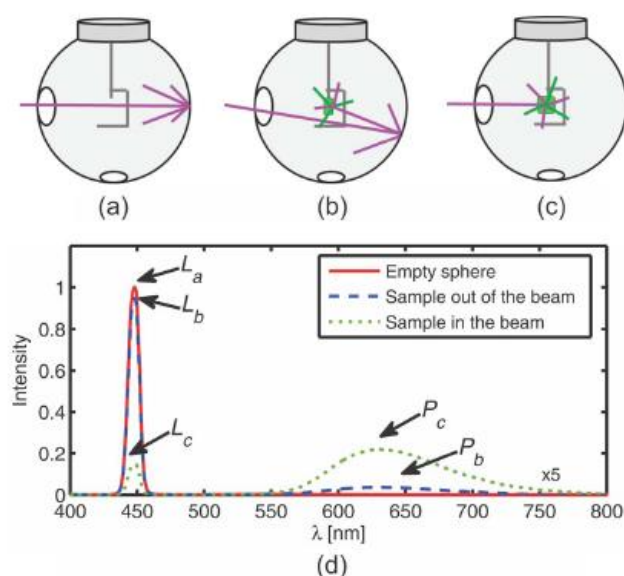


Figura I. 14 Esfera integradora na detrminação de RQL (a) Excitar a esfera (b) Excitar a mostra fora do feixe (c) Excitar a amostra no feixe (d) Bandas de excitação (L) e bandas de emissão (P) [36]

- (a) Excitar a esfera sem amostra;
- (b) Excitar a amostra indiretamente colocando-a fora do feixe de incidência;
- (c) Excitar a amostra diretamente colocando-a no feixe de incidência.

Em cada passo mede-se a luz dispersa (área integral da curva L) e a luz emitida (área integral da curva P) que permite calcular indiretamente a fração da luz absorvida pela equação (6) e a razão entre os fótons emitidos e absorvidos pela amostra através da equação (7):

$$(6) A = 1 - \frac{L_c}{L_b}$$

$$(7) RQL = \frac{P_c - (1-A) \times P_b}{L_a \times A}$$

É possível dispensar o passo (b) contudo possibilita a obtenção de valores com menor margem de incerteza e diminuir a dependência do tamanho da amostra sobretudo quando a amostra em questão é pouco absorvente. ^[36]

II. Resultados e Discussão

II.1. Síntese de complexos aniônicos

Visto que o CuI na fase sólida à temperatura ambiente partilha a mesma estrutura com CuBr sólido (blende-*vd* a figura I-15) pareceu viável aplicar a mesma estratégia da síntese descrita na literatura (*vd* Introdução I.5) partindo de CuI e PPh₃ e o iodeto de Trihexil-tetradecil Fosfônio [P_{6,6,6,14}]I que foi previamente sintetizado pelo método de troca iónica a partir do reagente comercial [P_{6,6,6,14}]Cl.

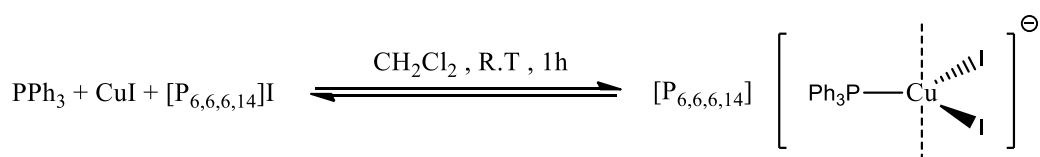
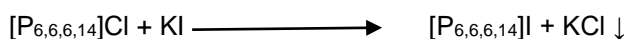


Figura II. 1 Esquema reacional para obter complexo aniônico mononuclear. Posição de eventual metalofilia a tracejado

Síntese de [P_{6,6,6,14}]I

Atendendo à boa solubilidade do KI em acetonitrilo e à baixa solubilidade de KCl (0,006 g/Kg de solvente)^[14] o composto pode ser sintetizado por troca iónica. A mistura de um equivalente de [P_{6,6,6,14}]Cl dissolvido em acetonitrilo a uma solução de KI provoca a seguinte reação:



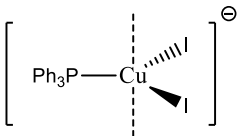
O solvente deve ser desarejado propriamente visto que o oxigénio é capaz de oxidar o I⁻ formando-se I₂ que ao reagir com I⁻ livre origina I₃⁻ de cor alaranjada. A dissolução do KI em acetonitrilo pode ser acelerada usando os ultrassons que por sua vez facilitam o desarejamento.

Os espetros ¹H-RMN e ³¹P-RMN revelam apenas um ligeiro desvio comparativamente aos de [P_{6,6,6,14}]Cl pelo que a obtenção do composto foi confirmada através da XRF verificando a ausência de sinal de K e a existência de sinal de P e I contudo observou-se o sinal do Cl no entanto a Análise Elementar confirma a sua quantidade vestigial (Espectros disponíveis no anexo B).

Pelo esquema reacional da figura II-1 o iodeto do fosfónio entraria na primeira esfera de coordenação do Cu para formar o anião tricoordenado planar [Cu(PPh₃)I₂]⁻ cuja associação ao catião volumoso [P_{6,6,6,14}] resultaria num Líquido Iónico. Os produtos em equilíbrio com os reagentes podem ser isolados mediante a adição de um solvente miscível não capaz de os dissolver e.g o éter dietílico como é o caso da síntese de PPh₃Me[Cu(PPh₃)Br₂] ou a diminuição do volume do solvente quando o produto ao ser formado vai abandonando o meio reacional por ser menos solúvel do que os reagentes de partida.

A adição de Et₂O ao meio reacional após a dissolução total dos reagentes resultou num precipitado cristalino branco de luminescência amarelada intensa cujos espectros de ³¹P-RMN e ¹H-RMN confirmaram a ausência total do catião [P_{6,6,6,14}] ao passo que a diminuição do volume de CH₂Cl₂ resultou na precipitação de um pó branco de luminescência azulada ténue sem vestígios de [P_{6,6,6,14}] na sua composição. O facto de [P_{6,6,6,14}]I não ter participado na reação sugeriu estudar a afinidade do I⁻ pelo catião do sal que deveria cedê-lo ao cobre. A tabela II.1 resume as tentativas realizadas e os respetivos resultados.

Tabela II. 1 Resumo de tentativas realizadas partindo de diversos sais de iodeto

Catão	Solvente	Resultado	Estrutura esperada do anião
[P _{6,6,6,14}]	CH ₂ Cl ₂	[CuI(PPh ₃) ₄]	
PPh ₄	CH ₂ Cl ₂	[CuI(PPh ₃) ₄]	
N(But) ₄	CH ₃ CN	[CuI(PPh ₃) _x]	
K	CH ₃ CN	[CuI(PPh ₃) _x]	

A síntese dos complexos neutros (vd II.2) juntamente com a luminescência que apresentam indica que os produtos isolados das reações da tabela II.1 dependem só do solvente sem participação do sal de iodeto independentemente da natureza do catião (seja inorgânico, orgânico alifático, orgânico aromático etc). Quando o solvente é CH₂Cl₂ obtém-se um dos polimorfos de [CuI(PPh₃)₄] tipo escada de luminescência azul ténue ou cúbico de luminescência amarelada intensa consoante o método de isolamento (salting out ou diminuição do volume com foi observado em relação à síntese com [P_{6,6,6,14}]I). Quando o solvente é CH₃CN a situação pode ficar mais complicada pois [CuI(PPh₃)_x] pode corresponder a uma mistura de [CuI(PPh₃)₂] monomérico (figura II-5 (a)) e [Cu₂I₂(PPh₃)₃] dimérico (figura II-5 (c)) e CuI(PPh₃)₄ tipo escada (figura II-5 (e)).^[37]

Relativamente à síntese de complexos aniónicos dinucleares representas pela figura II-2 a situação não é muito diferente. Como o iodeto é um forte doador π parecia razoável que a coordenação do Cu(I) por dois átomos de fósforo equilibrasse a densidade eletrónica no Cu(I) pela acidez π reforçada das difosfinas podendo corresponder ao uso de 2 equivalentes de fosfinas.

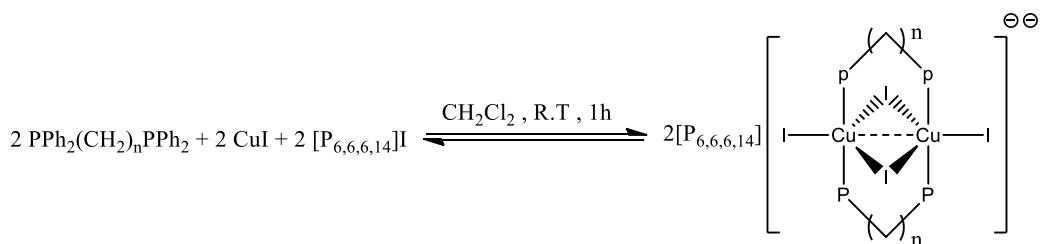


Figura II. 2 Esquema reacional para obter complexos aniônicos binucleares. Posição de eventual metalofilia a tracejado

Contudo foram obtidos resultados semelhantes partindo de vários sais de iodeto. A tabela II-2 resume as tentativas realizadas e os resultados obtidos.

Tabela II. 2 Resumo de sínteses realizadas partindo de diversos sais de iodeto

Catião	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$	Solvente	Resultado	Estrutura esperada do anião
$[\text{P}_{6,6,6,14}]$	$n=1$	CH_2Cl_2	$[\text{CuI}(\text{dppm})]_3$	
PPh_4	$n=1$	CH_2Cl_2	$[\text{CuI}(\text{dppm})]_3$	
$\text{N}(\text{But})_4$	$n=1$	CH_3CN	$[\text{CuI}(\text{dppm})]_3$	
$\text{N}(\text{But})_4$	$n=1$	CH_2Cl_2	$[\text{CuI}(\text{dppm})]_3$	
K	$n=1$	CH_3CN	$[\text{CuI}(\text{dppm})]_3$	
K	$n=2$	CH_3CN	$[\text{CuI}(\text{dppe})]_2$	

Em nenhum dos casos independentemente do catião foi possível isolar o sal desejado. Todas as reações resultam num complexo neutro pelo que os sais de iodeto (os reagentes) em função do solvente da reação ou permanecem na solução ou co-precipitam com os complexos neutros. Por exemplo quando o solvente é CH_3CN o composto neutro ao ser formado abandona gradualmente o meio reacional permanecendo o sal de iodeto solúvel em acetonitrilo. Neste caso os espetros RMN do produto sólido facilmente confirmaram a ausência do catião na estrutura do composto filtrado.

Como já foi referido quando o solvente é CH_2Cl_2 ou CHCl_3 o produto desejado deve ser separado via *salting out* ou diminuição do volume do solvente, neste caso a coexistência equimolar e homogênea do reagente e o complexo neutro que co-precipitam pode resultar em espetros de RMN enganadores, coexistência esta que deve ser verificada pelas placas de TLC com a escolha adequada do eluente. Por exemplo o sólido que se isola da solução 1:1:1 de $\text{N}(\text{But})_4\text{I}:\text{CuI}:\text{DPPM}$

em diclorometano apresenta um espectro de ^1H -RMN que aparenta composição 1:0,90 catião:anião do suposto sal $2\text{N}(\text{But})_4$. $[\text{Cu}_2\text{I}_4(\text{dppm})_2]$, contudo a placa de TLC eluído com metanol revela a coexistência de duas entidades uma com o mesmo valor de R_f de $\text{N}(\text{But})_4\text{I}$, (figura II-3).

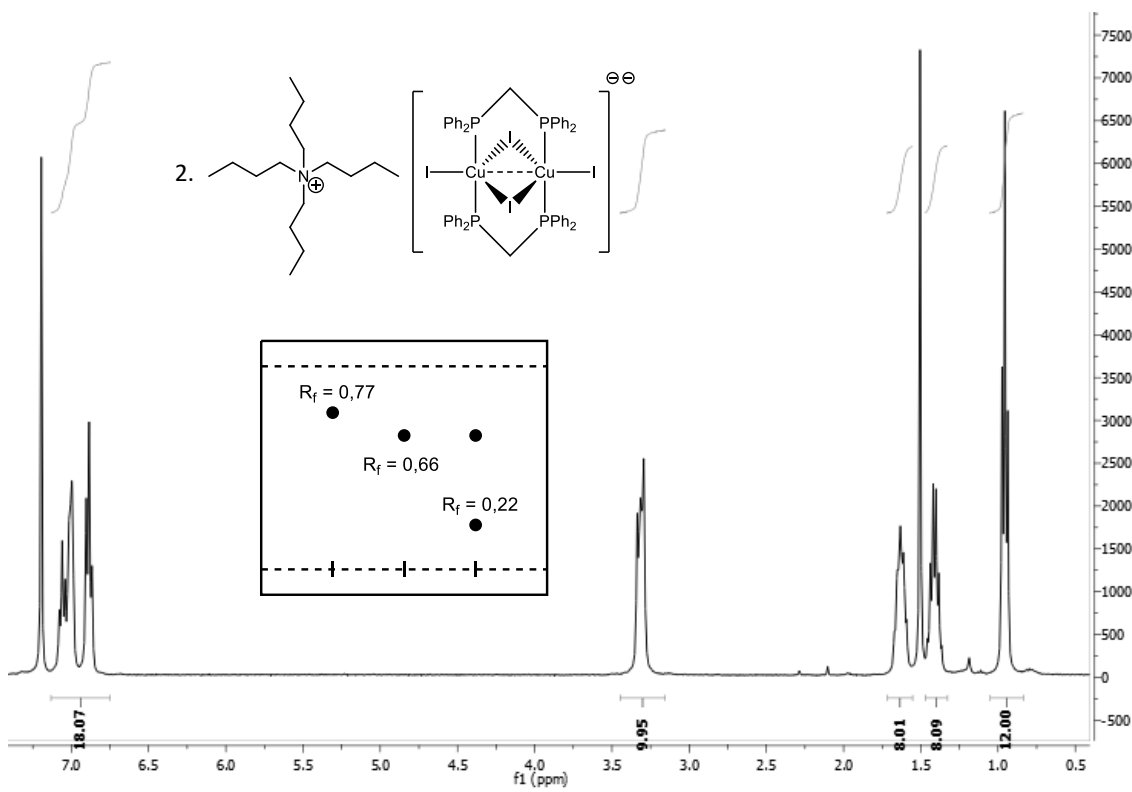


Figura II. 3 Espetro de ^1H -RMN de uma mistura com a respetiva placa de TLC

Os compostos isolados das reações efetuadas com KI foram sujeitos à análise elementar via XRF que não revelaram linhas espectrais características do potássio a 3,314 e 3,590 eV correspondentes a $\text{K}\alpha_1$ e $\text{K}\beta_1$ respetivamente. Apresentam-se pela figura II-4(a) os espectros de XRF dos produtos da mistura equimolar de KI:Cul:fosfina revelando linhas espectrais características do Iodo, Fósforo e Cobre a 3,938, 8,046 e 2,010 eV respetivamente.^[38] Para visualizar as bandas do fósforo o espectro KI:Cul:PPh₃ é representada na escala logarítmica (figura II-4(b)).

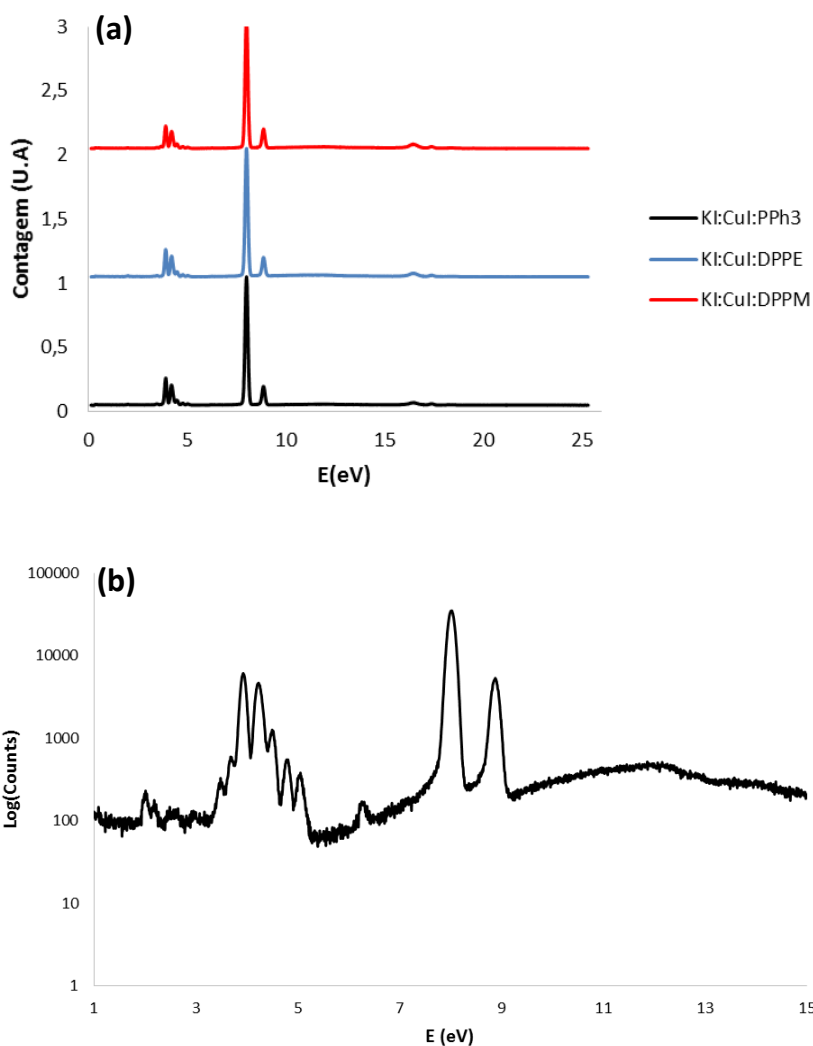


Figura II. 4 (a) Espectros XRF a revelar a presença do fósforo, do iodo e do cobre estando ausente o potássio. (b) Espectro de KI:CuI:PPh₃ na escala logarítmica evidenciando a presença do fósforo a 2,010 eV

As sínteses realizadas mostraram que o Cu(I) não adota nem estruturas triangular planar nem bipirâmide trigonal, isto é, o número de coordenação não pode ser nem 3 como no anião mononuclear nem 5 como no dianião binuclear, sendo o número de coordenação invariavelmente 4 (vd Cristalografia).

Um estudo interessante acerca de orbitais moleculares nos complexos pentacoordenados de metais de transição [39] indica que num metal d¹⁰ ligandos aceitadores π preferem a posição equatorial e os doadores π a posição axial. No dianião pentacoordenado ocorreria precisamente o oposto sendo os PR₃ na posição axial e o I⁻ na posição equatorial. Na geometria pentacoordenada o ligando aceitador π prefere posicionar a sua orbital aceitante no plano equatorial visto que nesta posição as orbitais d que se encontram no plano equatorial misturam com as correspondentes orbitais p do metal, direcionando os lóbulos para as orbitais aceitantes do ligando em contexto de uma sobreposição mais eficiente. A geometria trigonal planar pode

ser derivada da bipiramidal trigonal afastando os dois ligandos axiais passando de número de coordenação 5 para 3 pelo que o mesmo argumento orbital será válido em relação aos metais d^{10} numa geometria trigonal planar^[40]. O anião mononuclear apesar de ter o PR_3 na posição adequada deveria manter dois I^- doadores π na posição não favorável.

II.2. Síntese de complexos neutros

Atendendo ao facto de os sais de iodeto não terem participado na estrutura dos compostos obtidos, foram sintetizados os complexos neutros pela mesma metodologia de síntese numa mistura equimolar de CuI :fosfina (1:1).

Síntese com PPh_3 : Em relação a complexos de fosfinas com halogenetos de $Cu(I)$ de fórmula geral $Cu_nX_nL_m$ ($L=PR_3$, $R=Arilo/Alquilo$; $X=Cl, Br, I$; $m:n$ 3:1, 2:2, 3:2, 4:2, 4:4) é possível obter as estruturas representadas pela figura II-5.^[41]

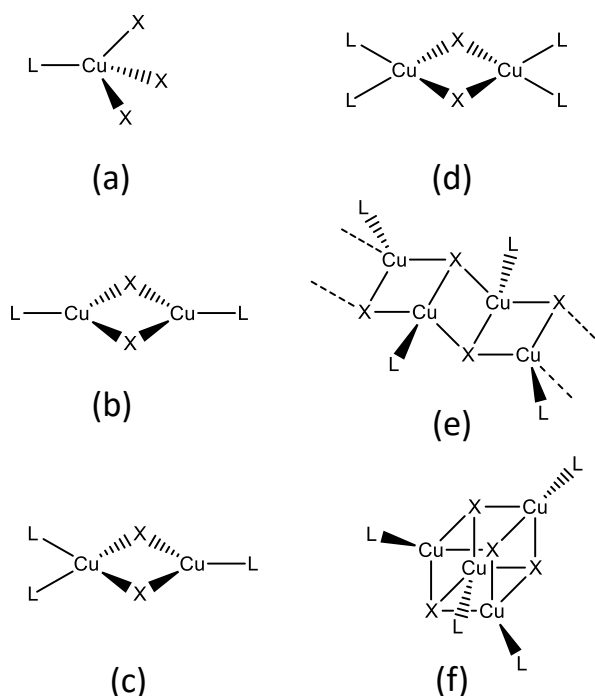


Figura II. 5 Possíveis estequiometrias e estruturas que o halogeneto de $Cu(I)$ pode adoptar ao reagir com PR_3 ^[41]

No entanto para um dado ligando/um dado halogeneto não existe uma série completa de todas as estruturas representadas. A integridade das estruturas não é necessariamente mantida em solução pelo que o isolamento dos compostos favorece a estrutura cristalina preferida pelo composto em questão que por um lado é governada pelos efeitos estéricos dos ligandos e por outro lado é influenciada pelo equilíbrio que se estabelece entre os reagentes em solução. Na solução coexistem diferentes complexos devido à elevada constante de dissociação de PPh_3 . Apesar disso, compostos puros podem ser obtidos quando precipitam e um polimorfo específico ou isómero pode ser isolado mediante a escolha deliberada do solvente.^[25]

Para ligandos volumosos como PPh_3 a repulsão estérica intramolecular $\text{R} \cdots \text{R}$ e $\text{R} \cdots \text{X}$ impede a aproximação dos halogenetos ao metal dificultando a formação de halogenetos em ponte tipo (d). O elevado valor do ângulo cônico do PPh_3 (145°) sugere que numa estrutura tetraédrica a presença de mais do que um PPh_3 implicaria uma repulsão L-L substancial no entanto no caso das difosfinas a substituição de um dos grupos fenilos por metileno permite a coordenação de dois P ao mesmo Cu em contexto de quelação ou estruturas em ponte (existem exemplos com mais do que um PPh_2Me a coordenar o cobre).^[41]

Foram obtidos os polimorfos cúbicos (f) e tipo escada (e) como *clusters* discretos a partir de tolueno e CHCl_3 respetivamente. Para o polimorfo cúbico existem dados cristalográficos. A obtenção do polimorfo tipo escada assume-se pela metodologia de síntese existente na literatura (vd Procedimento Experimental).

Síntese com DPPM: A figura II-6 esquematiza a síntese realizada e o produto obtido para o qual existem dados cristalográficos que revelaram a estrutura trinuclear para este composto.

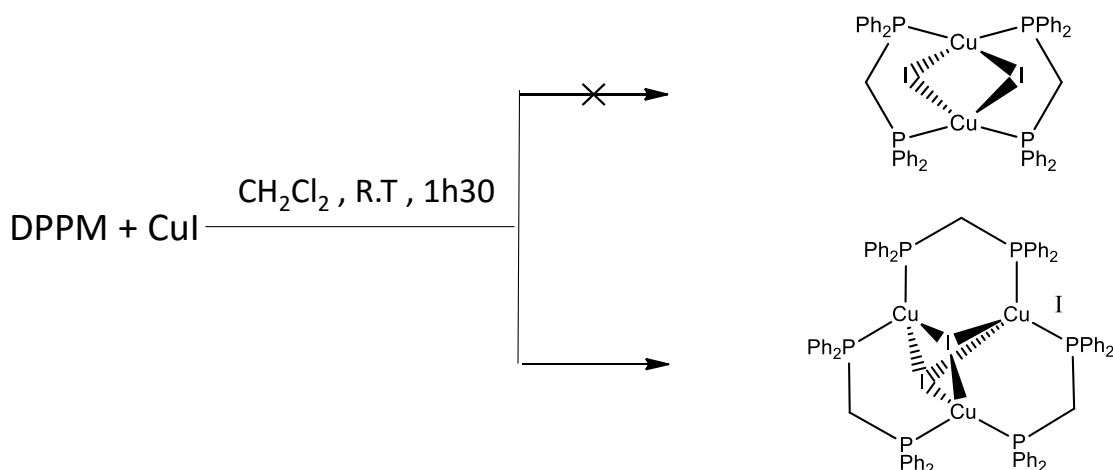


Figura II. 6 Esquema reacional da síntese com DPPM

Síntese com DPPE: A figura II-7 esquematiza a síntese realizada e o produto obtido para o qual não existem dados cristalográficos. Os monocristais do composto apesar de suficientemente grandes não difrataram os raios-X pelo que a sua estrutura foi elucidada por ^1H -RMN e ^{31}P -RMN apoiada por espectroscopia Raman. Uma estrutura binuclear com anéis de quelação representada pela figura II-7.

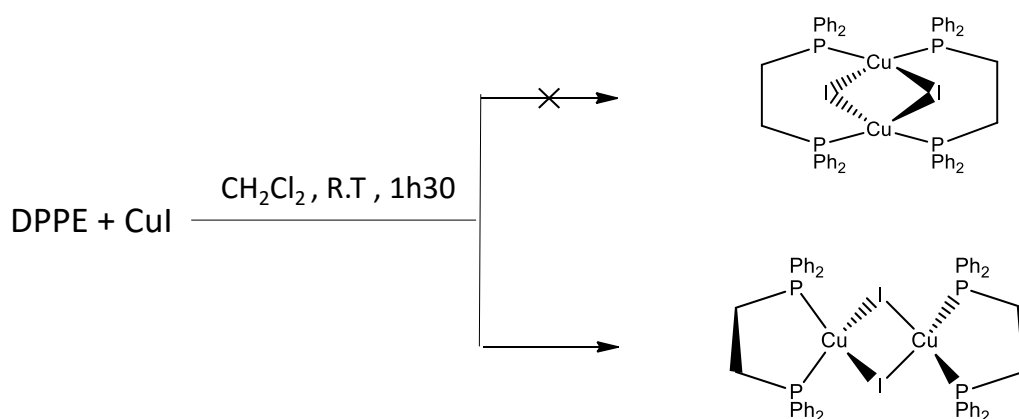


Figura II. 7 Esquema reacional da síntese com DPPE

As figuras II-6 e II-7 mostram que não foi possível cumprir o objetivo de modelar a distância entre os dois núcleos metálicos em função do comprimento da cadeia alifática das difosfinas $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$. Contudo as estruturas obtidas apresentam nuclearidade diferente sendo o número de núcleos por *cluster* de três pela atuação em ponte da DPPM e de dois pela atuação quelante de DPPE que por sua vez implica a variação das distâncias $\text{Cu(I)} \dots \text{Cu(I)}$ definidas pela arquitetura tridimensional do *cluster*.

II-3. Estruturas resolvidas pela Difração de Raios-X

A cristalografia dos raios-X é de longe o método mais eficiente que permite visualizar o número de coordenação 4 com arranjo tetraédrico nos compostos neutros (figura II-8). Os métodos de cristalização (*vd* Procedimento Experimental) forneceram monocristais de boa qualidade para o polimorfo cúbico de $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)]_4$ e para o $[\text{CuI}(\text{dppm})]_3$. A tabela II-3 caracteriza os parâmetros relevantes da célula unitária dos compostos.

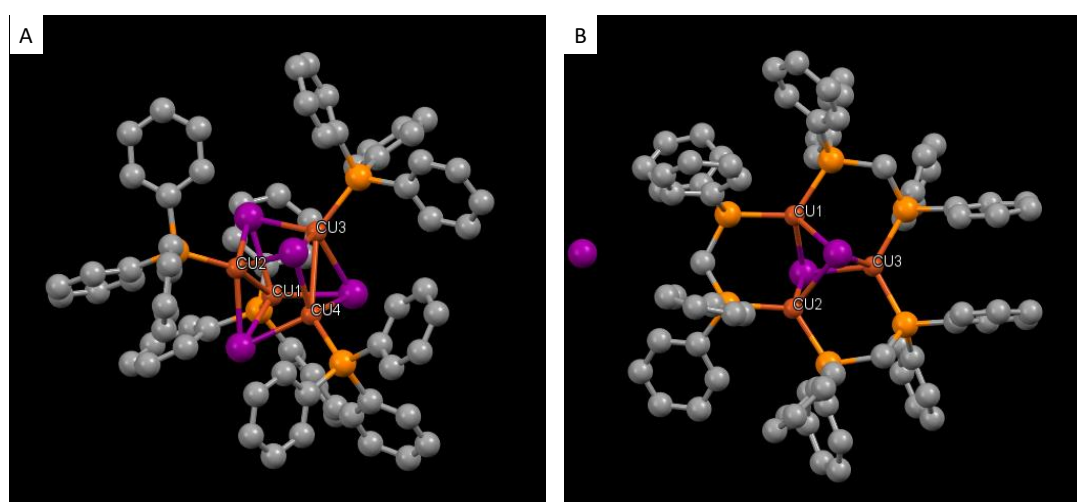


Figura II. 8 (A) $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)]_4$ cúbico (B) $[\text{CuI}(\text{dppm})]_3$ estruturas resolvidas pela cristalografia de Raios-X. Os H foram retirados para melhor visualização

Tabela II. 3 Dados cristalográficos para os compostos da figura II-8

	CuI(PPh₃)₄	[CuI(dppm)]₃
Fórmula	C ₇₂ H ₆₀ Cu ₄ I ₄ P ₄	C ₇₅ H ₆₆ Cu ₃ I ₃ P ₆
M (g.mol⁻¹)	1810,94	1724,52
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorômbico
Grupo Espacial	P 2 ₁ /n	P n a2 ₁
a(Å)	13,5274(18)	19,4255(5)
b(Å)	26,932(3)	21,0703(6)
c(Å)	19,461(3)	18,6247(5)
α(°)	90	90
β(°)	99,031(5)	90
γ(°)	90	90
Volume (Å³)	7002,04	7623,11

As distâncias e os ângulos apresentados pela tabela II-4 permitem comparar as fosfinas livres com as fosfinas complexadas assim como distância entre os Cu(I) que serão analisadas devidamente.

Tabela II. 4 Distâncias (Å) e ângulos (°) relevantes

CuI(PPh₃)₄							
Cu₁-Cu₂	2,8597	Cu-I	2,6904	P-C _{Ar}	1,8235	C-P-C	103,94
Cu₁-Cu₃	3,1605	Cu-P	2,2555			P-Cu-I	110,06
Cu₁-Cu₄	3,1039						
Cu₂-Cu₃	2,9208						
Cu₂-Cu₄	2,8902						
Cu₃-Cu₄	2,8320						
PPh₃							
				P-C _{Ar}	1,8323	C-P-C	101,94
CuI(dppm)]₃							
Cu₁-Cu₂	3,1721	Cu-I	2,7601	P-C _{Ar}	1,8241	C-P-C	102,96
Cu₂-Cu₃	3,2242	Cu-P	2,2591	P-CH ₂	1,8303	P-Cu-I	113,46
Cu₁-Cu₃	3,1979						
DPPM							
				P-C _{Ar}	1,8340	C-P-C	101,84
				P-CH ₂	1,8512		

II.4. Elucidação estrutural do $[\text{Cu}(\text{dppe})]_2$

No processo da síntese do composto uma mistura equimolar de CuI e DPPE em diclorometano/clorofórmio resultou num pó aparentemente impuro devido à cor amarelada pálida que apresentava. O espectro ^{31}P -RMN do pó obtido revela dois picos de P observando também dois sinais para os prótons metilénicos da DPPE no espectro ^1H -RMN. Levantou-se a hipóteses de a DPPE ter atuado como ligando monodentado *i.e* $[\text{M}]\text{-P}^{\wedge}\text{P}$ originando um sinal para o P coordenado e outro para o P livre no ^{31}P -RMN e sinais distintos para os respectivos metilenos no ^1H -RMN.

A hipótese foi testada mediante a síntese que envolve uma mistura 1:2 de DPPE:CuI na expectativa de obter $[\text{M}]\text{-P}^{\wedge}\text{P}\text{-}[\text{M}]$, no entanto um equivalente de CuI permaneceu não dissolvido mesmo após 24h de agitação pelo que se rejeitou a hipótese concluindo que a DPPE não atua como ligando em ponte. Na realidade existem exemplos em que o ligando é em ponte mas tal estrutura obtém-se com uma mistura 3:2 de DPPE:CuI em que uma terceira DPPE atua em ponte só quando os metais se encontram quelados. ^{[9],[42]} Tal estrutura não seria relevante neste estufo devido a distância exageradamente longa que causaria entre os dois cobres.

Tendo sido rejeitada a hipótese anterior admitiu-se que a DPPE atua como agente quelante, no entanto na solução estabelece-se um processo dinâmico em que os P abandonam a esfera de coordenação e voltam a coordenar num equilíbrio dinâmico (figura II-9).

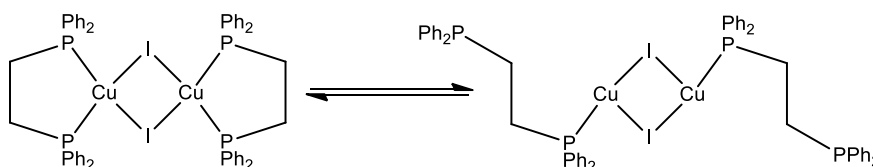


Figura II. 9 Equilíbrio dinâmico que poderia estabelecer-se em solução

A labilização das fosfinas em complexos de metais d^{10} apoiaria esta hipótese ^[43] que poderia ser confirmada traçando o espectro ^{31}P -RMN do composto em função do tempo para seguir a evolução do equilíbrio ao longo do tempo decorrido. Contudo a diferença entre os desvios químicos dos dois sinais de P no espectro de RMN é apenas de 1,7 ppm ditando a necessidade de uma análise detalhada dos espectros de RMN que acaba por confirmar a estrutura quelada mesmo em solução de CDCl_3 . A quelação origina um anel de 5 membros verificável pelo parâmetro Δ_R . Com o conhecimento acerca da estrutura do $[\text{Cu}(\text{dppm})]_3$ confirma-se que a DPPM devido a imposições geométricas não é um bom agente quelante, possuindo praticamente os mesmos grupos R que a DPPE o que permite calcular o valor de Δ_R numa abordagem que consiste em comparar o desvio químico do ^{31}P das difosfinas livres com o dos complexos de Cu(I) para verificar se estão coordenados e seguidamente comparar os desvios químicos dos ^{31}P nos dois complexos. Através dos dados da tabela II-5 calcula-se o valor de +6 para o desvio químico de anelação que sendo de sinal positivo confirma a formação de anel de 5 membros.

Tabela II. 5 Desvios químicos do ^{31}P das fosfinas livres e coordenantes para calcular o Δ_R

Difosfina	δ_p^{Livre} (ppm)	$\delta_p^{\text{Coordenado}}$ (ppm)
Dppm	-22,43	-21,99
Dppe	-12,57	-15,96
$\Delta_R = -15,96 - (-21,99) = +6 > 0$		

Os prótons dos metilenos na DPPE livre são enantiotópicos sendo química e magneticamente equivalentes originando um pico triplete bem definido no espectro de ^1H -RMN (figura II-10 (a), a caixa).

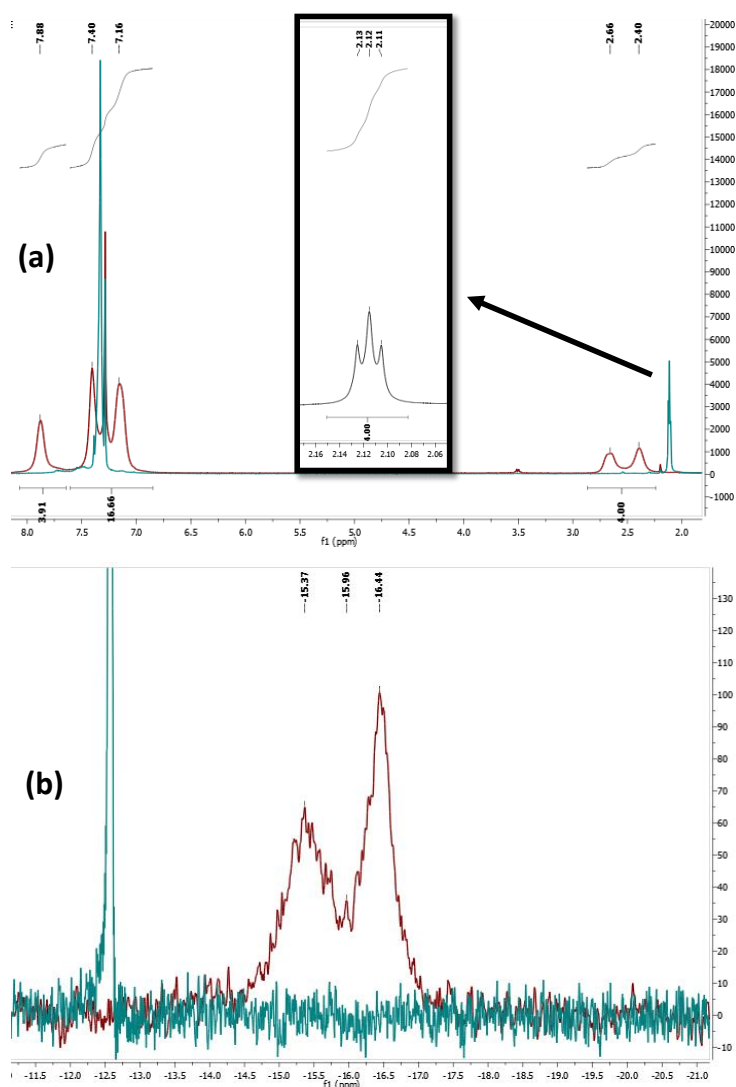


Figura II. 10 Espectros ^1H -RMN (a) e ^{31}P -RMN (b) da DPPE livre (azul) e quelante (vermelho) sobrepostos. Na caixa está amplificado o sinal dos metilenos enantiotópicos na fosfina livre

Porém esta situação muda quando o ligando bidentado quelata o metal visto que a quelação cria um anel de 5 trancado através de ligações M-P inibindo a interconversão que sucederia entre prótons axiais e equatoriais pela mudança conformacional do anel. A natureza dupla da ligação M-P pode ser responsável pelo trancamento dos anéis, fenómeno que não pode acontecer quando o átomo doador (e.g o N) forma só uma ligação σ com o metal e daí a livre interconversão de confórmeros.

Esta ligação dupla pode ser confirmada pelo desvio do sinal de P para campo baixo pois a retrodoação blindar o núcleo do fósforo (*vd* acidez π). Nesta situação a DPPE apesar de ser um ligando bidentado simétrico confere quiralidade à molécula pelo que os núcleos enantiotópicos inclusivamente os ^{31}P passam a ser diastereotópicos distintos no campo magnético. Daí a existência de dois picos adjacentes de fósforo no espectro ^{31}P -RMN e dois sinais de ^1H -RMN para os prótons diastereotópicos dos metilenos (figura II-10). A quiralidade do composto justifica porque os monocristais obtidos, apesar do tamanho suficientemente elevado, não difratam os raios-X adequadamente pela desorganização interna como consequência de quiralidade.

Quelação e quiralidade nos compostos tetraédricos

Os complexos tetraédricos de metais de transição podem ganhar quiralidade mediante agentes quelantes especialmente quando assimétricos, com os átomos coordenantes diferentes (A^AB) a molécula não é sobreponível com a sua imagem no espelho (Figura II-11)

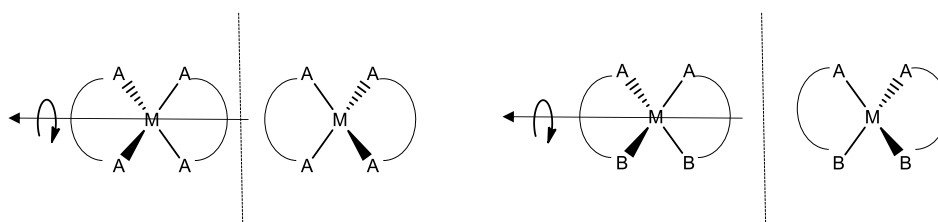


Figura II. 11 Rotação à volta do eixo: Quando o ligando quelante é simétrico a molécula é sobreponível com a sua imagem, o mesmo não acontece caso o ligando seja assimétrico

Em geral com os ligandos bidentados simétricos a molécula não ganha quiralidade. Se o ligando bidentado quelante simétrico (A^AA) tiver estrutura planar uma rotação de 90° à volta do eixo horizontal que atravessa o metal coloca a molécula totalmente sobreponível com a sua imagem especular. Caso o ligando em questão não seja planar formam-se anéis de quelação distorcidos, no entanto a interconversão rápida entre os confórmeros coloca-os numa situação intermédia indistinguível como se fossem planares por exemplo a bipyridina planar e a etilenodiamina não planar ambos são ligandos bidentados simétricos tendo o N como átomos coordenantes. Olhando para a molécula na direção do plano que atravessa o metal e o ligando pode-se visualizar a ligação C-C salientada na imagem da figura II-12.

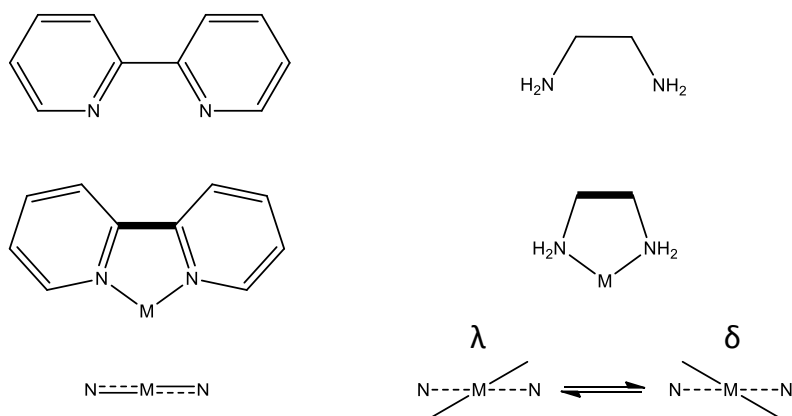


Figura II. 12 A biperidina e a etilenodiamina ambos agentes quelantes simétricos. A coordenação com o azoto a tracejado [44]

No caso da etilenodiamina pela interconversão rápida entre os conformeros do anel a conotação λ e δ de configuração absoluta torna-se irrelevante pelo que a molécula não ganha quiralidade. Uma ligação múltipla e forte e.g M=P contudo tranca os anéis na configuração λ ou δ .

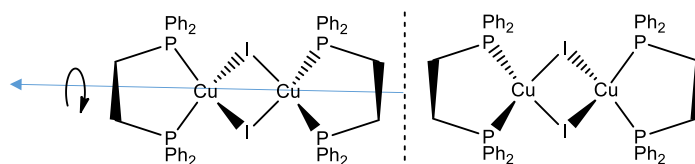


Figura II. 13 Rotação de 90 graus à volta do eixo não poderia sobrepor totalmente a molécula com a sua imagem devido aos anéis trancados

Sinteticamente conclui-se que a baixa pureza do DPPE de partida responsável pela cor amarelada, torna o CuI em excesso que reagindo com o KI forma K[I-Cu-I] que por sua vez permanece na solução à medida que o resto do KI também dissolvido não cede o I⁻ ao cobre. Um método eficiente de retirar a impureza então seria fazer reagir a DPPE com um excesso de CuI numa solução de KI em acetonitrilo, deste modo o composto neutro de cor branca precipita em acetonitrilo permanecendo na solução o KI e o excesso de CuI na forma de K[I-Cu-I].

II.5. Espectros de ¹H-RMN e ³¹P-RMN

A RMN de estado sólido seria o método mais fidedigno para estudar a estrutura do estado sólido dos compostos uma vez que assegura a integridade dos complexos. Contudo a ¹H-RMN na solução (especialmente em solventes não coordenantes) pode mostrar que na solução as fosfinas permanecem coordenados com o cobre mas nada diz acerca da conformação do composto.

Os resultados obtidos na tentativa de sintetizar complexo aniónico tricoordenado demonstram que os dois polimorfos de [CuI(PPh₃)₄] podem obter-se da mesma solução consoante o

procedimento de isolamento, facto que indica um equilíbrio dinâmico entre os dois polimorfos em solução, equilíbrio que pode ser deslocado no sentido da formação de um dos polimorfos mediante o método de separação utilizado pelo que a dissolução do $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)]_4$ tipo escada e $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)]_4$ cúbico em CDCl_3 resulta praticamente no mesmo espectro.

A figura II-14 compara o espectro da PPh_3 livre com o complexo que o contém observando-se uma resolução bem definida do multipeto da fosfina livre para dois tripletos (H_b e H_c) e um singuleto alargado devido a acoplamento com o P (H_a , duplete não resolvido).

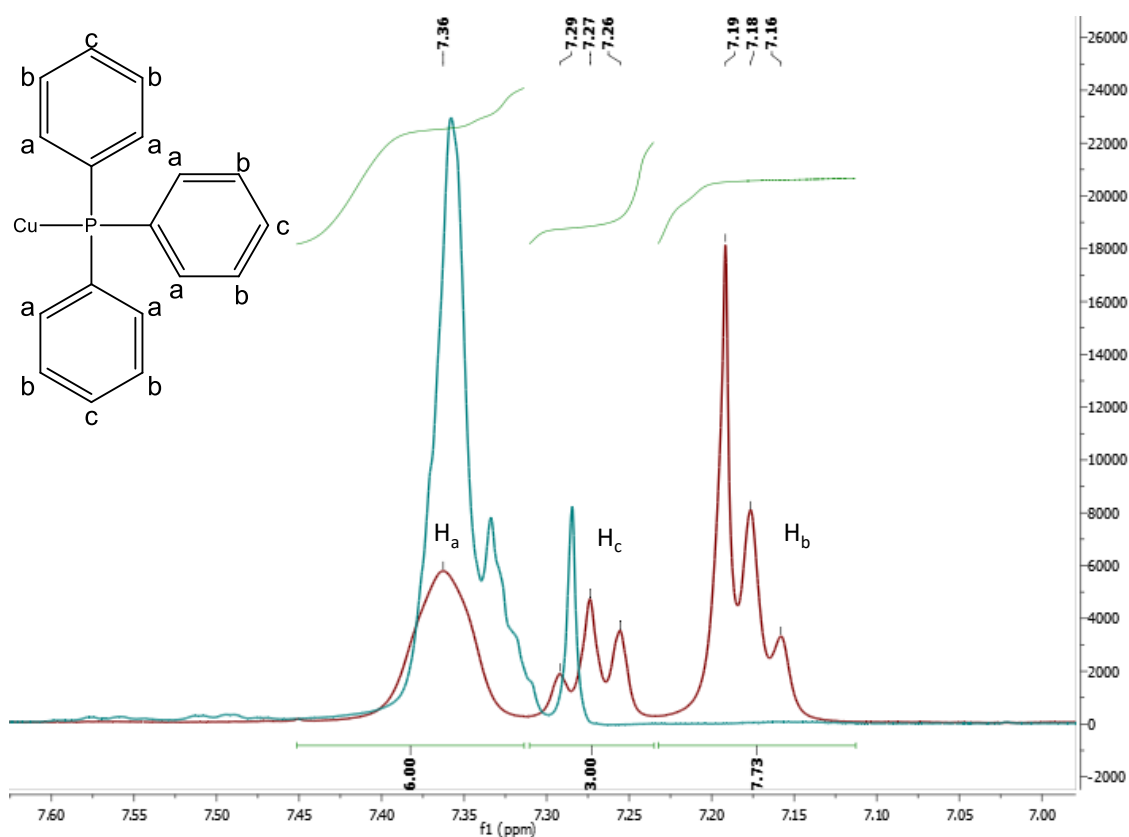


Figura II. 14 Sobreposição do espectro ^1H -RMN da PPh_3 livre (azul) com o do $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)]_4$ (vermelho)

Situação idêntica observa-se em relação à DPPM livre e no complexo observando-se uma resolução bem definida dos dois multipletos na difosfina livre para dois tripletos (H_b e H_c) e os singletos alargados de H_a (figura II-15).

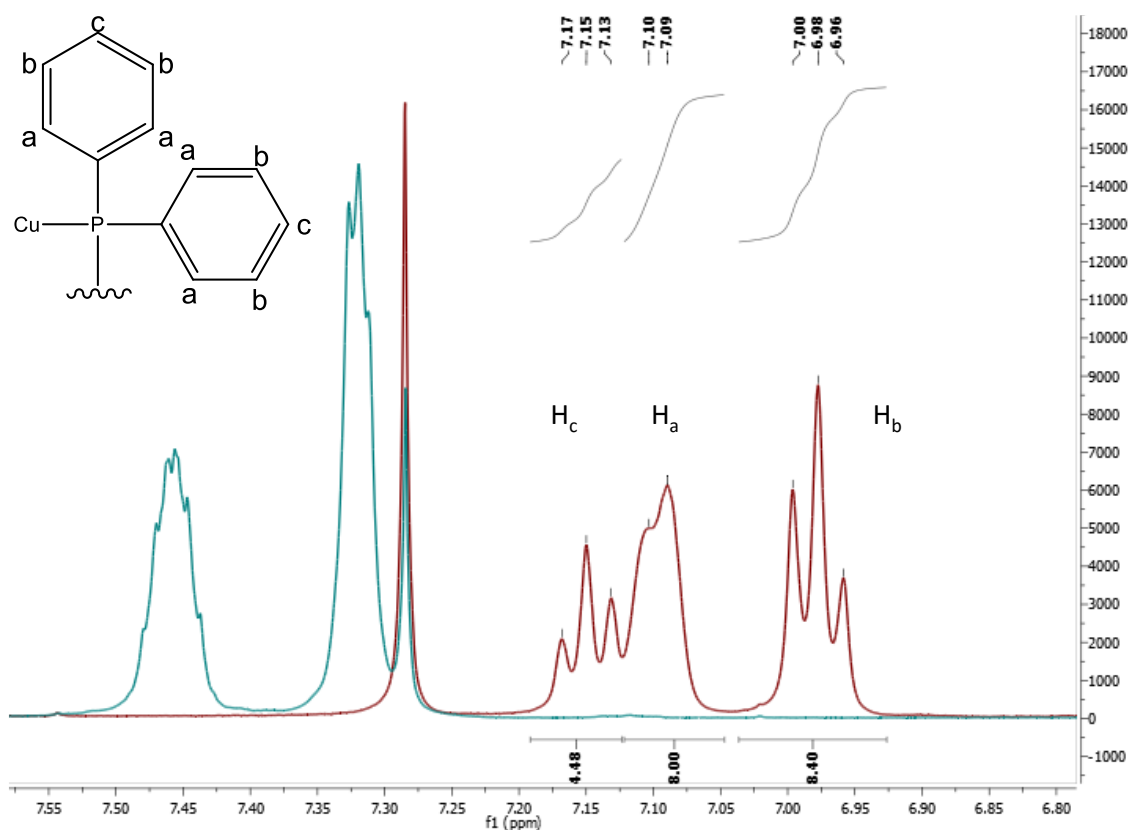


Figura II. 15 Sobreposição do espectro ^1H -RMN da DPPM livre (azul) com o do $[\text{Cu}(\text{dppm})]_3$ (vermelho)

O facto de as fosfinas continuarem coordenadas na solução permite a utilização dos dados obtidos através de ^{31}P -RMN especialmente no que diz respeito ao parâmetro Δ_R já discutido e ao $\Delta\delta_p$ para avaliar a acidez π .

II.6. Acidez π das fosfinas e Basicidade π do iodeto.

Acidez π : A retrodoação π do metal para o LUMO da fosfina pode ser avaliada através de $\Delta\delta_p$ à medida que a doação σ da fosfina pode ser analisada através do comprimento da ligação P-C na fosfina livre em comparação com a ligação na fosfina complexada.

Tabela II. 6 Cálculo do $\Delta\delta_p$ e comparação entre comprimentos da ligação P-C

Fosfina	δ_p Livre /ppm	δ_p Complexo /ppm	$\Delta\delta_p$ /ppm	P-C _{Ar} ^{Livre} / Å	P-C _{Ar} ^{Complexo} / Å	P-CH ₂ ^{Livre} / Å	P-CH ₂ ^{Complexo} / Å
PPh ₃	-5,40	-4,53	0,87	1,832	1,823	-	-
DPPM	-22,43	-21,99	0,44	1,834	1,824	1,851	1,830
DPPE	-12,57	-15,96	-3,39	-	-	-	-

Observa-se a prevalência da doação σ pelo valor positivo de $\Delta\delta_p$ nos complexos $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]_4$ e $[\text{Cu}(\text{dppm})]_3$ ao passo que no complexo $\text{Cu}(\text{dppe})_2$ a retrodoação π revela contribuição significativa pelo valor negativo de $\Delta\delta_p$ e a sua ordem de grandeza realçando desta maneira a natureza múltipla da ligação P-Cu cuja consequência na estrutura do composto foi avaliada.

A cristalografia dos raios-X mostra que a ligação P-C em todos os casos é mais curta no ligando complexado do que na fosfina livre, sobretudo a ligação P-CH₂ no caso de DPPM. De acordo com o modelo VSEPR numa fosfina livre o par não ligante do fósforo exerce uma certa repulsão nos eletrões da ligação P-C pelo que uma eficiente doação σ do par não ligante anularia a repulsão no ligando. Pelo modelo VSEPR ainda se espera que o ângulo C-P-C na PPh₃ livre seja menor do que esse ângulo no complexo devido a atenuação da repulsão que o par não ligante exerce. De facto o ângulo médio na PPh₃ é de 101,94 ° sendo no complexo $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]_4$ de 103,94°, são observáveis resultados semelhantes em relação a DPPM livre e complexada (vd a tabela II-4).

Tal efeito é mais evidente em relação ao comprimento médio da ligação P-C na parte P-CH₂-P da DPPM uma vez que existe uma repulsão adicional entre os pares não ligantes em cada um dos fósforos.

Basicidade π : ¹²⁷I-RMN podia fornecer informação útil acerca da basicidade do I⁻ nos complexos, contudo o arranjo tetraédrico e o estado oxidação do Cu(I) permite deduzir a baixa basicidade π nos complexos obtidos. A extensão da doação π a partir das orbitais p_π preenchidas do I⁻ depende da geometria do complexo e o estado de oxidação do metal. A condição ideal para interação π seria a orientação perpendicular das orbitais p_π do ligando e das orbitais d relativamente ao eixo da ligação com metais em estados de oxidação altos, situação esta que não se verifica no arranjo tetraédrico a volta de um d¹⁰. Em termos eletrónicos os quatro ligandos, inclusivamente os iodetos apenas com a doação σ para o metal d¹⁰, poderiam preencher as Orbitais Moleculares de tal forma que resultem em 18 eletrões de valência pelo que a interação π do I⁻ torna-se dispensável do ponto de vista orbital.

II.7 Espectroscopia de Infravermelho e Raman

Infravermelho: A espectroscopia de infravermelho nos complexos de coordenação é de especial utilidade na zona de infravermelho longínquo visto que é nesta gama (200-450 cm⁻¹) que ocorrem vibrações M-X e M-P permitindo comparar a força da ligação e/ou número de coordenação entre complexos homólogos. Porém a gama de 400 até 4000 cm⁻¹ do infravermelho médio abrange as vibrações relacionadas a P-C parecendo útil compará-las nas fosfinas livres e coordenadas ao metal. A tabela apresenta as zonas de interesse. [46],[47]

Tabela II. 7 Frequências de vibração em relação à ligação P-C na zona de infravermelho médio.

Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)	Vibração	Fosfina
P-CH₂-P	845-780 (m-s)	P-C asym	dppm
	770-720 (m-s)	P-C sym	
P-CH₂-	780-760 (s)	P-C	dppe
P-Ph	560-480 (m-s)	C-P-C	PPh ₃ , dppm, dppe
	1130-1090 (m-s)	P-C	

Todas as frequências da tabela sofrem um ligeiro desvio para frequências mais altas quando a fosfina assume o papel de ligando, o resultado é coerente com o comprimento das ligações P-C determinados por difração de raios-X que evidenciam uma distância P-C menor no complexo (tabela II-6).

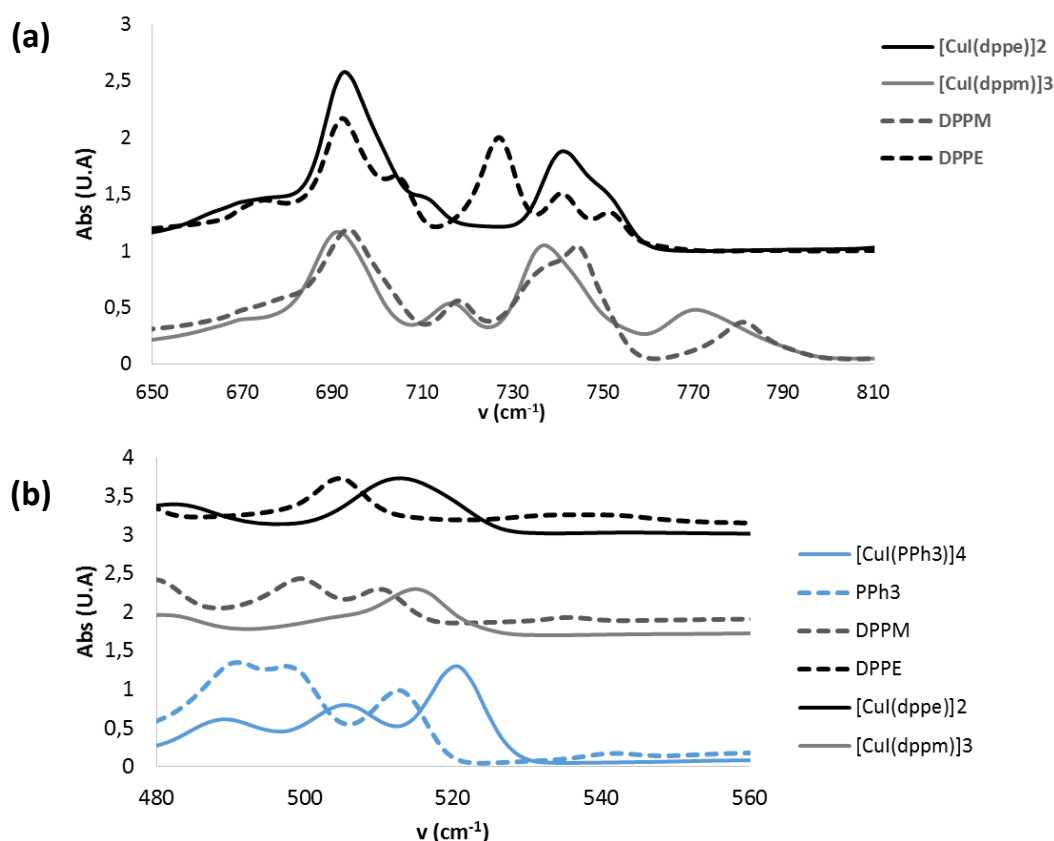


Figura II. 16 Espectros de infravermelho das fosfinas livres sobrepostos aos dos complexos. (a) Ligações P-CH₂, (b) Ligações P-Ph

Avaliar a acidez- π pela frequência de vibração P-C requer conhecimento acerca da forma da orbital σ^* da ligação P-C que é o aceitante π . A forma σ^* no contexto de uma orbital molecular

pertencente à molécula toda obtém-se adequadamente por cálculos computacionais. A figura II-17 exemplifica como a alteração da forma da orbital σ^* pode afetar os dados experimentais.

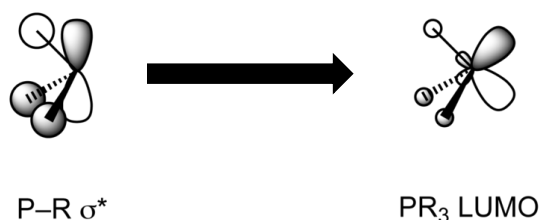


Figura II. 17 17 Exemplo de forma de duas orbitais moleculares σ^* distintas influenciando o tamanho dos lóbulos de sinais opostos [8]

A polarização do componente p da orbital σ^* P-R provoca a diminuição dos lóbulos de sinal oposto ou seja popular σ^* P-R deste exemplo sem efeito de polarização provocaria um enfraquecimento significativo da ligação P-R, ao passo que popular σ^* P-R polarizada pelas orbitais d (vd introdução I.2) não pode afetar tanto a ligação. Quer num caso quer noutro a população da σ^* P-R aumenta a densidade eletrónica à volta do núcleo de P pelo que a acidez π convenientemente é verificável por ^{31}P -RMN (discutida na secção anterior).

A ordem de acidez das fosfinas terciárias apresentada na introdução é obtida através da frequência de vibração de C=O nos complexos octaédricos que contêm PR_3 em função da natureza do grupo R e não da frequência de vibração P-R [47] pelo que avaliar a acidez π das fosfinas pelos espetros de IV sem conhecer a forma da orbital aceitante π seria arriscada, muito menos quando se trata de complexos tetraédricos e de PR_3 de acidez π pequena (e.g PPh_3).

Raman: Na ausência de dados cristalográficos, uma aproximação que consiste em considerar o ambiente local do cobre no complexo poderá ser útil para apoiar uma geometria sugerida na qual o metal estaria inserido. Tal análise por sua vez requer uma interpretação correta e minuciosa dos espetros vibracionais, contudo a atribuição correta das bandas aos modos vibracionais na maioria dos casos não é tarefa fácil especialmente devido ao facto de a simetria real das moléculas nunca ser exatamente como a descrita matematicamente. Neste caso específico considerou-se apenas o ambiente local do metal sendo a aproximação ainda mais grosseira visto que se ignora o acoplamento das vibrações M-X com o resto da molécula, além disso as vibrações M-X surgem a frequências muito baixas dispensando desta maneira o estudo dos espetros de IV médio cuja gama de varrimento usualmente é de 400 cm^{-1} ate 4000 cm^{-1} . No caso da espectroscopia de Raman o limite inferior de deteção desce para 50 cm^{-1} possibilitando a visualização das bandas correspondentes a M-X, deste modo com o auxílio da Teoria dos Grupos é possível obter um certo perfil relacionado com a simetria da espécie calculando o número e modos vibracionais ativos para a espécie em causa.

Os iões SO_4^{2-} , ClO_4^- e PO_4^{3-} de grupo pontual T_d dependendo de modo de coordenação adotam simetrias distintas i.e C_{3v} enquanto ligando monodentado e C_{2v} enquanto ligando bidentado ou

em ponte ^[45]. Analogamente o modo de coordenação das fosfinas altera o ambiente local da esfera de coordenação do cobre, isto é, passagem de simetria T_d para C_{3v} com a coordenação monodentada e para C_{2v} quando a coordenação é bidentada ou em ponte. A figura II-18 ilustra o efeito de coordenação das fosfinas na simetria local do cobre.

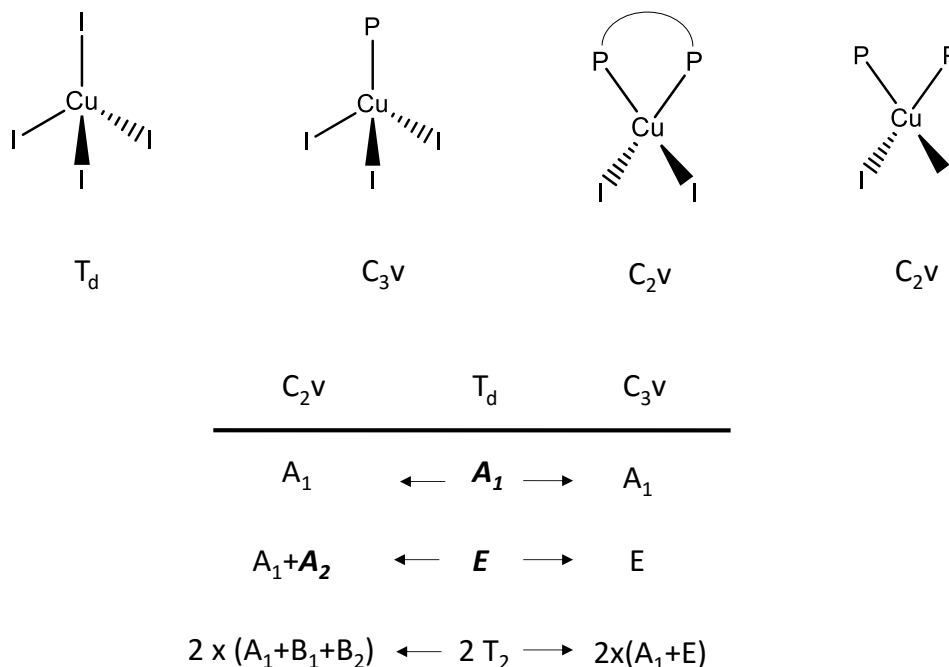


Figura II. 18 A redução da simetria a volta do Cu em função do modo de coordenação dos ligandos e os modos ativos calculados (a negrito bandas não ativas no IV)

A consequência da redução de simetria é a alteração do número e dos modos ativos vibracionais. Entidades de geometria tetraédrica T_d apresentam quatro vibrações fundamentais ($A_1 + E + 2T_2$), as quatro são ativas no Raman mas só duas são ativas em IV. Com a redução da simetria para C_{3v} os modos ativos no IV desdobram em dois (cada $T_2 \rightarrow A_1 + E$) resultando 6 vibrações ativas tanto no Raman quanto no IV ($3A_1 + 3E$). Um ligando bidentado reduz a simetria de T_d para C_{2v} , neste caso os modos ativos no IV desdobram em três (cada $T_2 \rightarrow A_1 + B_1 + B_2$) e o modo E em dois ($E \rightarrow A_1 + A_2$) originando na totalidade 9 vibrações das quais 8 são ativas no IV e as 9 ativas no Raman. O diagrama da figura II-18 resume as alterações mencionadas.

A identificação e a atribuição correta dos modos às bandas observadas requer um estudo exaustivo normalmente recorrendo a cálculos computacionais. No entanto pelo diagrama da figura II-18 espera-se um padrão relativo para com as espécies da mesma simetria, especialmente neste caso em que a ligação M-X aparece numa zona específica de energia no espectro de Raman devido às baixas frequências de vibração. As vibrações M-P também aparecem a frequências baixas contudo a identificação precisa de $\nu(M-P)$ não é fácil devido a uma série de vibrações que aparecem a frequências baixas. Atendendo a que a vibração M-P de $M(PPh_3)_3Cl$ ($M = Cu(I), Co(I)$) aparece na gama de 233 até 219 cm^{-1} ^[48] assume-se que as

bandas entre 230 e 300 cm^{-1} correspondem à vibração M-P nos complexos deste estudo pelo que não interferem no padrão criado na zona das vibrações M-X.

A figura II-19 ilustra o padrão criado pelo que na zona de vibrações M-X as espécies que partilham a mesma simetria local apresentam bandas vibracionais extremamente semelhantes. Por exemplo os complexos $[\text{CuI}(\text{dppm})]_3$ e $[\text{CuI}(\text{dppe})]_2$ ambos de simetria local C_{2v} , possuem bandas parecidas entre si mas distintas das bandas dos polímeros de $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)]_4$ de simetria C_{3v} que por sua vez são semelhantes entre eles. O caso mais favorável ao argumento de simetria é evidentemente o CuI pois contém apenas ligações M-X criando um padrão bem definido sem interferência possível de outros tipos de ligações.

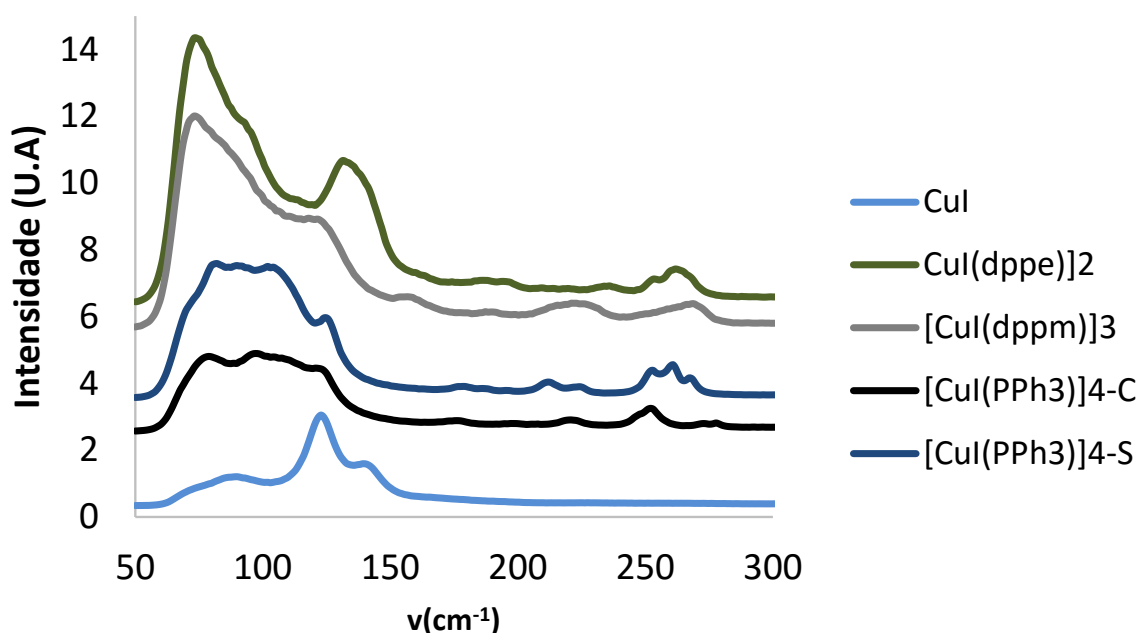


Figura II. 19 Espectro de Raman dos complexos na zona de baixa energia englobando as vibrações M-X. $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)]_4\text{-C}$ o polímero cúbico,, $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)]_4\text{-S}$ o polímero tipo escada.

O argumento de simetria apresentado nesta secção apoia a geometria sugerida para $[\text{CuI}(\text{dppe})]_2$ pelo padrão de C_{2v} que cria no espectro de Raman. O anexo A corresponde aos cálculos dos modos vibracionais apresentados pela figura II-18.

II-8. Interação M-M e arranjo tetraédrico

Os dados cristalográficos e a elucidação estrutural pelo RMN e Raman evidenciam o arranjo tetraédrico para o Cu(I) em todos os compostos obtidos. Na série de metais 3d, complexos tetracoordenados com arranjo tetraédrico ocupam o segundo lugar de abundância em detrimento de complexos octaédricos. Tal preferência pode ser explicada de uma maneira clara e compreensível pelo conceito de Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC). À luz da teoria do campo cristalino quando a EECC é nula (d^{10} , d^5 campo alto, d^0) ou não significativa para uma geometria octaédrica, o metal opta por um arranjo tetraédrico visto haver menor repulsão

entre os 4 ligandos numa geometria tetraédrica em comparação com um arranjo octaédrico com 6 ligandos. Situação esta que é mais influenciada pelos efeitos estéricos do que efeitos eletrónicos. Atendendo aos volumes dos ligandos I^- e as fosfinas aromáticas compreende-se a predileção do Cu(I) pelo número de coordenação 4 nos compostos obtidos a figura II-20 esquematiza o afastamento dos ligandos no arranjo tetraédrico.

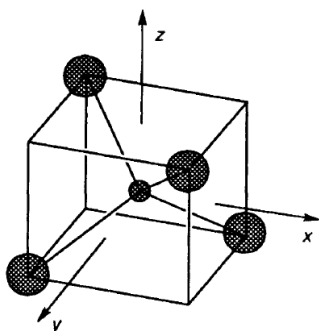


Figura II. 20 A posição dos ligandos respetivamente aos eixos x, y, z num complexo tetraédrico [49]

Num complexo tetraédrico nenhuma das orbitais d aponta diretamente para os ligandos sendo as d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ aquelas que por estarem situadas ao longo dos eixos não sofrem interação σ com os ligandos. O diagrama de Orbitais Moleculares apenas com a interação σ revela o carácter não-ligante das orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$. (figura II-21(a)) O carácter não ligante para com os ligandos pode disponibilizá-las para uma eventual interação M-M.

O diagrama das orbitais moleculares na figura II-21(b) mostra que numa eventual interação π as orbitais e (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) seriam afetadas em maior extensão do que as t_2 (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) [51] contudo na secção II-6 já foi explicado que a interação π das orbitais d do metal deixa de ser relevante em virtude da regra de EAN (18 eletrões), verificável pelo diagrama da figura II-21(a).

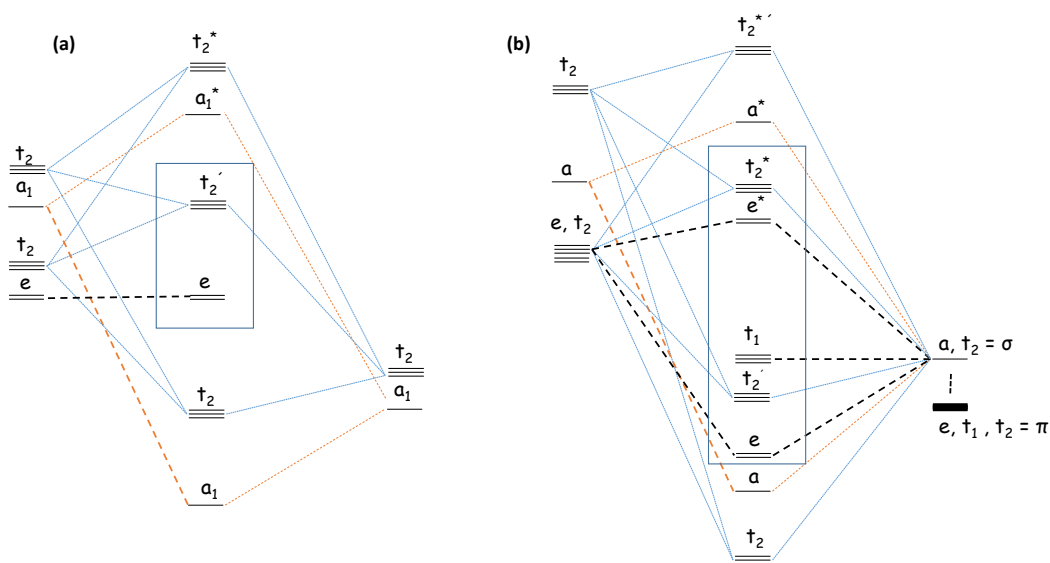


Figura II. 21 Diagrama de Orbitais Moleculares T_d : (a) com apenas interação σ (b) com interação π [50]

São mais abundantes exemplos de *clusters* de metais das séries 4d e 5d. Abundância esta que traduz a eficiência de sobreposição das orbitais d nas referidas séries de transição. São especialmente os elementos da série 5d que devido ao efeito relativístico apresentam orbitais d ainda mais difusas. O cobre pertencendo à série 3d não é sujeito ao efeito relativístico, pelo que para poder efetuar ligação M-M, para além de proximidade com outro metal via ligando em ponte, é preciso que as suas orbitais d se expandam especialmente as que não estão envolvidas na ligação M-L i.e as d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$.

Na química de coordenação a expansão da nuvem eletrónica d nos complexos de metais de transição é caracterizada pelo efeito nefelauxético que afirma que as orbitais ocupadas dos complexos são deslocalizadas na direção dos ligandos afastando-se do metal. Quanto mais volumoso e mais polarizável o ligando maior a expansão da nuvem d. O iodeto na série nefelauxética ocupa a posição de maior efeito pelo que deve desempenhar um papel fundamental na promoção da interação d^{10} - d^{10} . A figura II-22 esquematiza a aproximação de uma orbital p do iodeto da d_{z^2} do cobre inserido no centro do tetraedro (tal interação não deve ser confundida como ligação).

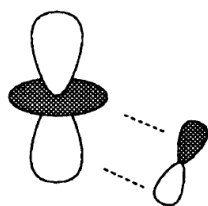


Figura II. 22 Esquema de interação π das orbitais 5p do iodeto com a d_{z^2} do cobre ^[49]

II-9. Luminescência

A tabela II-8 resume os resultados obtidos ordenados em função do máximo de emissão que abrange uma gama vasta de comprimentos de onda de emissão desde azul até vermelho passando por verde e por amarelo.

Tabela II. 8 Resumo de dados espectroscópicos em ordem crescente da energia de emissão

Complexo	Cu...Cu (Å)	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Desvio de Stokes(cm^{-1})	RQL(%)
(A) CuI	4,27 ^[52]	415	727	10341	2,3
(B) [CuI(dppm)] ₃	3,198	340	658	14214	19,6
(C) [CuI(dppe)] ₂	-	330	623	14252	3,5
(D) CuI(PPh ₃) ₄	2,846	350	538	9984	79,1
(E) [CuI(PPh ₃) ₄]	2,834 ^[25]	355	477	7205	2,6

O diagrama das cores apresentado pela figura II-23 especifica a cor de emissão de cada um dos compostos. Tal variedade no comprimento de onda de emissão apresentados por *clusters* de composição química extremamente similar realça a importância da disposição espacial relativa dos átomos especialmente os núcleos de Cu(I) que podem estar sujeitos à interação d^{10} - d^{10} ou não. A figura II-23(A-E) ilustra a posição relativa dos Cu(I) imposta pelo esqueleto moldado por ligandos.

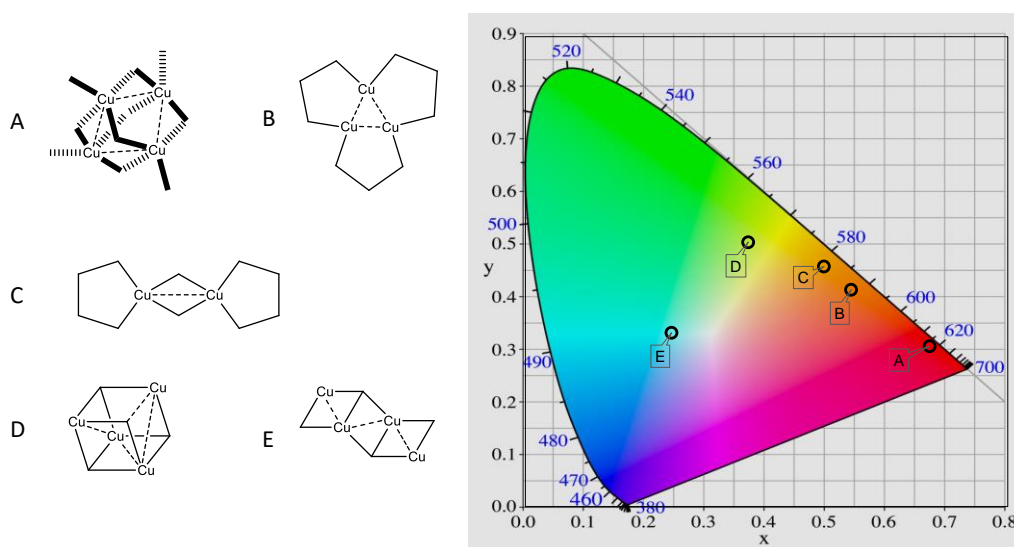


Figura II. 23 A cor de emissão e a disposição espacial dos metais no cluster

A alteração da posição do máximo de emissão aparenta uma certa correlação com a distância Cu(I)-Cu(I) que permite construir o gráfico de distância entre os cobres em função do máximo de emissão, a figura II-24 evidencia uma relação matemática para estimar a distância média entre os núcleos metálicos nos compostos para os quais não está disponível cristalografia de raios-X ou então matérias amorfos em que existe ou se suspeita uma certa interação M-M e.g Líquidos Iônico.

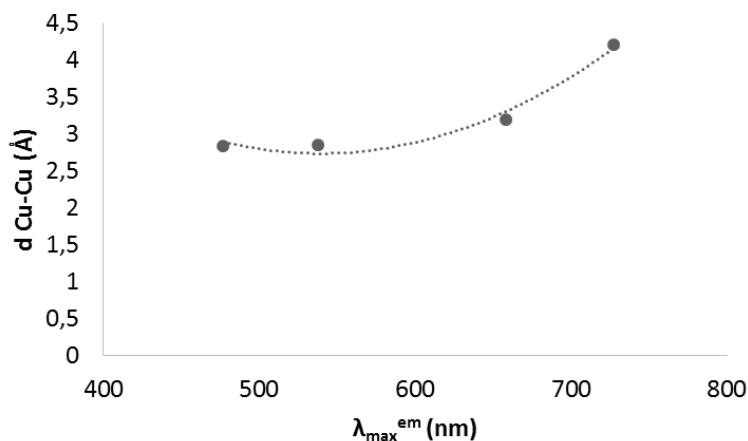


Figura II. 24 Correlação polinomial entre a distância Cu(I)-Cu(I) e o máximo de emissão

Pela interpolação polinomial do gráfico da figura II-24 estima-se o valor de 2,928 Å para a distância Cu-Cu no complexo [CuI(dppe)]₂. Todavia uma distância curta *per se* não significa necessariamente atração M-M visto que frequentemente a distância encurta pela imposição geométrica dos ligandos em ponte. O complexo trinuclear [CuI(dppm)]₃ e o complexo binuclear [CuI(dppe)]₂ ambos têm dois iodetos a atuar em ponte entre os núcleos metálicos (vd II-8 efeito nefelauxético) sendo a distância Cu(I)...Cu(I) maior na estrutura trinuclear. Apesar disso o complexo [CuI(dppm)]₃ apresenta RQL bastante superior que pode ser interpretado como interação cuprofílica mais eficiente admitindo que a origem da luminescência é um estado CC. A distância mais curta na estrutura binuclear não pode promover uma interação cuprofílica eficiente uma vez que a retrodoação π eficiente neste composto deve perturbar uma eventual σ_{M-M} baseada nas orbitais d_{z²}.

Curiosamente os dois compostos [CuI(dppe)]₂ e [CuI(dppm)]₃ apresentam perfil de emissão idêntica e praticamente o mesmo valor do desvio de Stokes (Figura II-25) Atendendo a diferença entre os RQL parece que a relaxação radiativa do mesmo estado excitado depende da interação Cu(I)...Cu(I).

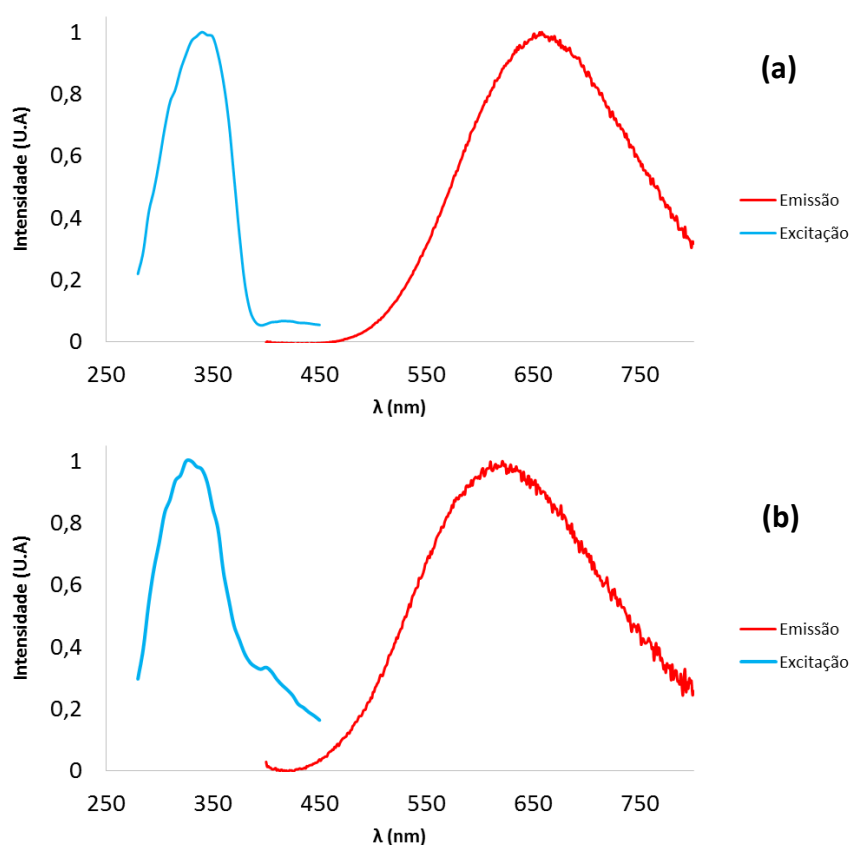


Figura II. 25 Bandas de emissão/excitação de (a) [CuI(dppm)]₃ e (b) [CuI(dppe)]₂

O espectro de excitação do $[\text{Cu}(\text{dppe})]_2$ revela um ombro a c.a 380 nm possivelmente pertencente a alguma impureza que também emite (vd o espectro 3D de emxcitação/emissão, Anexo C) apesar disso a banda de emissão apresenta simetria gaussiana perfeita indicado a contribuição negligenciável da impureza na emissão. Descontado a sua contribuição de facto a banda centrada a 330 nm terá perfil semelhante ao da banda de excitação do $[\text{Cu}(\text{dppe})]_3$ sem sobreposição com a banda de emissão. Os desvios de Stokes elevados e, por outro lado, a falta de sobreposição entre os espectros de excitação e emissão, sugerem emissão de um estado tripleto (^3CC) para $\text{Cu}(\text{dppm})]_3$ e $[\text{Cu}(\text{dppe})]_2$. A identificação precisa de um estado tripleto contudo requer conhecimento acerca do tempo de vida de luminescência do composto. A relaxação de um estado tripleto para o estado fundamental singuleto é proibida pela regra de selção de spin no entanto acoplamento de momento angular de spin e de orbital pode quebrar esta regra de seleção. A força de acoplamento spin-orbital é maior nos átomos pesados pelo que intensidade das transições proibidas pelo spin são maiores para complexos de metais 4d ou 5d do que complexos 3d^{[16],[20]} contudo a presença do iodeto pode promover o efeito do átomo pesado neste scomplexos de Cu(I) (metal 3d).

O polimorfismo do composto $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]_4$ tem consequências deveras interessantes no comportamento fotofísico do *cluster*. Composto com a mesma composição química apresenta propriedades totalmente distintas consoante a conformação espacial que adota. O polimorfo tipo escada na série dos compostos estudados exhibe banda de emissão de maior energia, apresenta o menor desvio de Stokes e é a única banda de emissão com resolução vibracional (figura II-26 (b)).

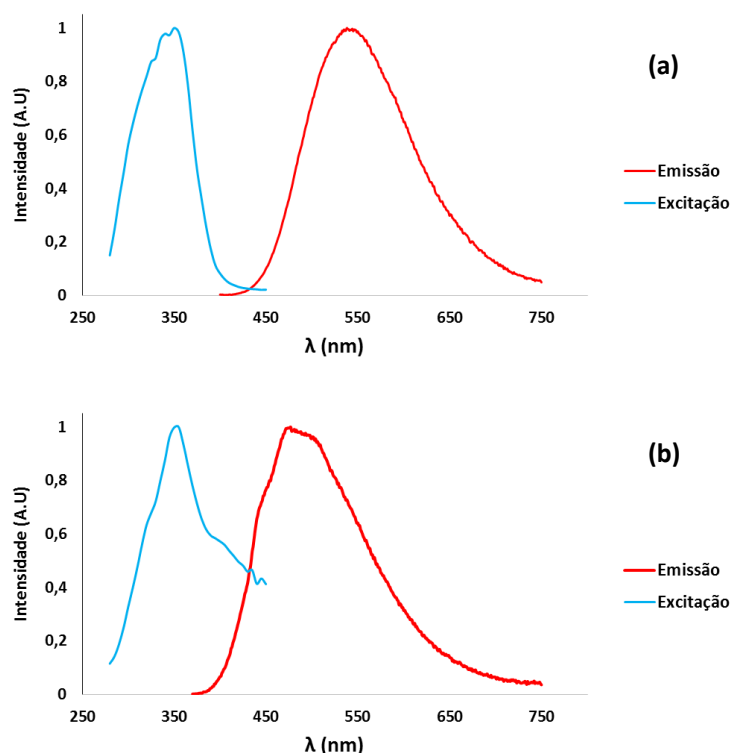


Figura II. 26 Bandas de emissão/excitação de $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]_4$: (a) polimorfo cúbico (b) polimorfo tipo escada

A distância mais curta Cu(I)...Cu(I) observa-se no polimorfo tipo escada no entanto o comportamento distinto sugere um estado emissivo distinto de CC que não tem origem nesta distância curta.

Perante a composição química semelhante dos *clusters* e a diversidade do máximo de emissão parece intuitivo averiguar a EGL (*Energy Gap Law*) que é uma lei só aplicável a uma série de complexos homólogos sendo inútil para comparar diferentes tipos de complexos. Segundo a EGL o decaimento não radiativo aumenta à medida que a energia de emissão diminui, uma lei particularmente interessante para perceber como RQL e o tempo de vida traduzidos pela constante não radiativa são relacionados com a posição do máximo de emissão.^[53] Usando a equação (1) da introdução de um modo geral, é possível calcular através dos RQL determinados a razão entre a constante não radiativa e a constante radiativa, a representação gráfica do logaritmo dessa razão em função da energia de emissão evidencia a EGL (figura II-27).

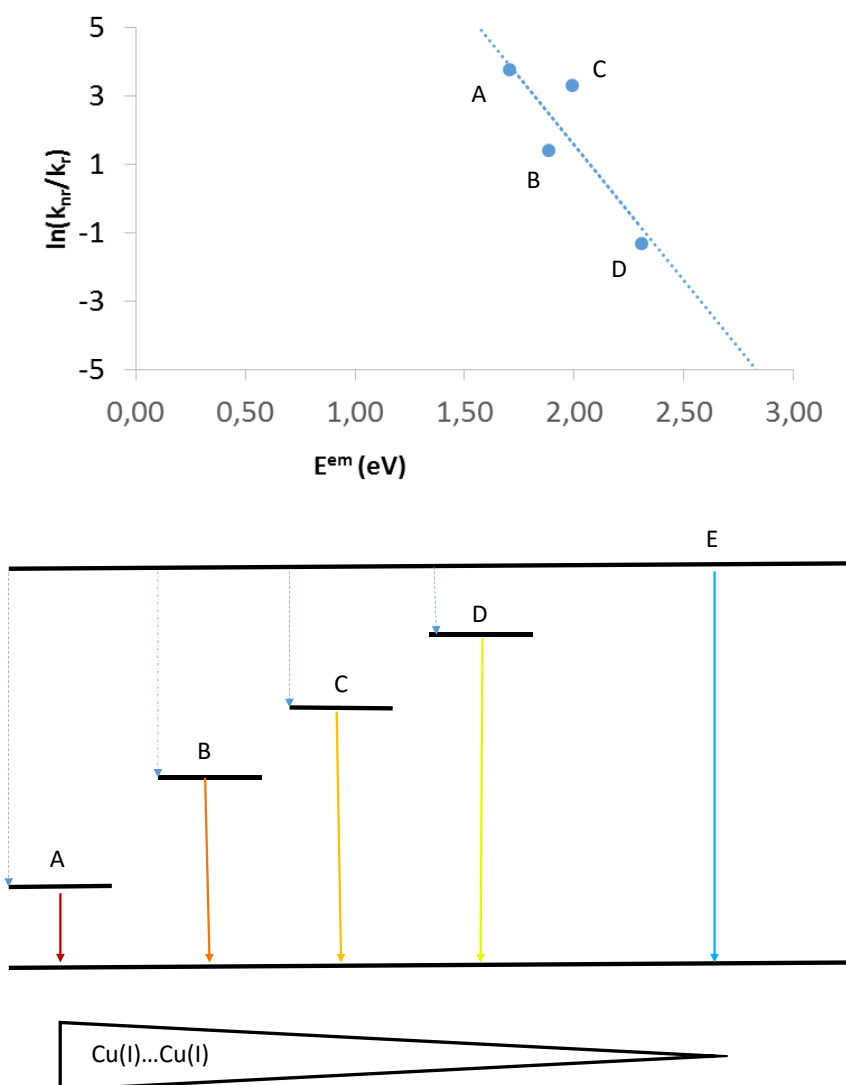


Figura II. 27 Avariguar a EGL e a sua relação com a distância Cu(I)-Cu(I)

Pela regra de Kasha o decaimento radiativo para o estado fundamental ocorre do estado de mais baixa energia. A figura II-27 mostra que partindo do ponto A à medida que a distância Cu(I)...Cu(I) diminui a energia do estado emissivo aumenta, o aumento do estado emissivo por sua vez segue a EGL favorecendo o decaimento radiativo. No ponto D atinge-se uma situação ótima pelo RQL de 79%. Contudo no extremo o estado emissivo E é o de menor energia de natureza distinto pelo que a EGL se verifica na gama A-D. Os resultados mostram que a razão de o RQL do [CuI(dppe)]₂ não ser superior ao do [CuI(dppm)]₃ não reside num estado emissivo distinto^[54] confirmando desta maneira o papel da interação Cu(I)...Cu(I).

III. Conclusões

A geometria que o complexo de metal de transição assume é um compromisso entre os efeitos eletrônicos e os efeitos estéricos. O número de coordenação nos complexos obtidos neste trabalho é invariavelmente 4. Os complexos Cu(I) de configuração d^{10} apenas com doação σ por parte dos 4 ligandos atingem 18 elétrons de valência e minimizam a repulsão entre os seus ligandos dispondo-os num arranjo tetraédrico. Uma geometria triangular planar apesar de gozar de menor repulsão entre os ligandos não é favorável com ligandos doadores π como o iodeto no plano equatorial, neste caso é eletronicamente que o complexo recusa a geometria triangular. Por outro lado uma geometria bipiramidal de base triangular seria de elevada tensão com ligandos volumosos como as fosfinas aromáticas e o iodeto, pelo que se pudesse existir devia dispô-los de tal maneira que ganhasse estabilidade eletronicamente, condição que não seria cumprida com as fosfinas na posição axial e os iodetos na posição equatorial.

Contudo a ideia de alterar a geometria dos complexos de cobre(I) para modelar as suas propriedades foi realizável sem variar o número de coordenação, através de síntese de *clusters* de nuclearidade diversa, cada um com 2,3 ou 4 centros metálicos que os dispõem espacialmente de uma maneira distinta.

Os resultados deste estudo demonstram que a interação cuprofílica influencia significativamente o comportamento fotofísico dos *clusters* que não é manifestada simplesmente por uma distância curta mas sim pela arquitetura tridimensional moldada pelos ligandos. A interação d^{10} - d^{10} pode ser promovida pelo efeito nefelauxético dos iodetos apesar de uma distância relativamente longa entre os Cu(I) como o exemplo de CuI, ou pode ser também perturbada pela retrodoação π apesar de uma distância relativamente curta como o exemplo de [Cu(dppe)]₂.

E por último a obtenção de compostos aniônicos sem modificar a primeira esfera de coordenação poderia ser realizada via derivatização das fosfinas como por exemplo a monosulfonação da trifenilfosfina conferindo carga negativa a um dos anéis aromáticos sem afetar eletronicamente a estabilidade da esfera neutra.

IV. Procedimento Experimental

Reagentes e solventes

CuI (Fluka $\geq 98\%$), KI (Panreac 99,5%), PPh₄I (Alfa Aesar $>98\%$), N(But)₄I (Alfa Aesar 98%), [P_{6,6,6,14}]Cl (Aldrich $\geq 95\%$), PPh₃ (Merck Schuchardt $>98\%$), DPPM, DPPE (Ventron).

Todos os solventes de grau P.A. foram desarejados borbulhando N₂ aproximadamente durante 20-30 min.

IV-1. Síntese dos compostos neutros

As sínteses foram realizadas partindo de uma mistura equimolar de CuI e da fosfina desejada com exceção do caso de [CuI(dppe)]₂, que devido à baixa pureza de DPPE foi usado um excesso de 33% de CuI.

• [CuI(PPh₃)]₄ (cúbico)^[25]

Uma mistura de CuI (56 mg, 0,29 mmol), e PPh₃ (76 mg, 0,29 mmol) foi agitada em tolueno (5 mL) durante 12 horas em refluxo. A solução foi filtrada a quente. O arrefecimento e a posterior evaporação lenta do solvente à temperatura ambiente resultou na formação de cristais de CuI(PPh₃) (96 mg, 0,21 mmol, η **73%**) na forma tetramérica [CuI(PPh₃)]₄ polimorfo cúbico confirmado por Raios-X. **AE** calculado: C 47,75%, H 3,44%; Determinado: C 48,23% H 3,44%. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K, δ /ppm): 7,36 (6H, s) 7,27 (3H, t, J=8Hz) 7,18 (6H, t, J=8Hz). ³¹P-{¹H}-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K, δ_p /ppm): -4,55 (1 P).

• [CuI(PPh₃)]₄ (tipo escada)^[25]

Uma mistura de CuI (67 mg, 0,35 mmol), e PPh₃ (93 mg, 0,35 mmol) foi agitada em clorofórmio (5 mL) durante 2 horas em refluxo. A solução foi filtrada a quente. O arrefecimento e a posterior evaporação lenta do solvente à temperatura ambiente resultou num precipitado branco de CuI(PPh₃) (111 mg, 0,25 mmol, η **70%**) na forma tetramérica [CuI(PPh₃)]₄ polimorfo tipo escada. **AE** calculado: C 47,75%, H 3,44%; determinado: C 45,92% H 3,31%. Contabilizando 0,77 CHCl₃: C 45,93% H 3,22%. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K, δ /ppm): 7,53 (6H, s) 7,39 (3H, t, J=8Hz) 7,31 (6H, t, J=8Hz).

• [CuI(dppm)]₃

Uma mistura de CuI (75 mg, 0,39 mmol), e DPPM (152 mg, 0,39 mmol) foi agitada em diclorometano (5 mL) durante 1h30 à temperatura ambiente. A adição de Et₂O à solução filtrada resultou num precipitado branco de CuI(dppm) (143 mg, 0,25 mmol, η **64%**). O pó obtido foi recristalizado (vd métodos de cristalização) obtendo-se o composto trimérico [CuI(PPh₃)]₃ cuja estrutura foi elucidada por Raios-X. **AE** calculado: C 52,23%, H 3,86% Determinado C 53,23%

H 4,13%. ¹H-RMN (400 MHz , CDCl₃ , 298 K , δ/ppm): 7,15 (4H, t, J=8Hz) 7,10 (4H,s) 7,09 (4H,s) 6,98 (8H,t,J=8 Hz) 3,39 (2H , s). ³¹P-{¹H}-RMN (400 MHz , CDCl₃ , 298 K , δ_p/ppm): -21,99 (1 P).

• [CuI(dppe)]₂

A uma suspensão de CuI (98 mg, 0,52 mmol) em diclorometano (1 mL) adicionou-se DPPE (157 mg, 0,39 mmol) dissolvido em 1,5 mL de diclorometano. À mistura sob agitação adicionou-se 2,5 mL de CHCl₃ resultando na dissolução total dos reagentes a temperatura ambiente após 30 min. A adição de Et₂O à solução filtrada resultou num precipitado pálido que foi isolado mediante filtração a vácuo. O sólido em pó foi lavado com uma solução de KI (86 mg, 0,52 mmol) em acetonitrilo resultando num pó branco de CuI(dppe) (120 mg , 0,20 mmol , η **51%**) na forma dimérica de [CuI(dppe)]₂ confirmada por ¹H-RMN e ³¹P-RMN. **AE** Calculado: C 53,03%, H 4,11% Determinado: C 45,58% H 3,39%. Contabilizando 2 CHCl₃ : C 45,79% H 3,56%. ¹H-RMN (400 MHz , CDCl₃ , 298 K , δ/ppm): 7,88 (4H,s) 7,60-6,90 (16H,m) 2,66 (2H,s) 2,40 (2H,s). ³¹P-{¹H}-RMN (400 MHz , CDCl₃ , 298 K , δ_p/ppm): -16,22(1 P), -15,37(1 P).

IV-2. Síntese de complexos aniônicos

Adotou-se a metodologia descrita na literatura^[26] partindo de uma mistura equimolar dos diversos sais de iodeto , CuI e as fosfinas a temperatura ambiente (tabela IV.1):

Tabela IV. 1 Lista de reagentes e solventes usados na síntese com CuI

Sal de iodeto	Fosfina	Solvente
[P _{6,6,6,14}]I	PPh ₃	CH ₂ Cl ₂
	DPPM	
PPh ₄ I	PPh ₃	CH ₂ Cl ₂
	DPPM	
N(But) ₄ I	DPPM	CH ₂ Cl ₂
	PPh ₃	CH ₃ CN
	DPPM	
KI	PPh ₃	CH ₃ CN
	DPPM	
	DPPE	

IV-3. Síntese de [P_{6,6,6,14}]I

Num balão de 250 mL, a uma solução de KI (0,95 g, 0,58 mmol) adicionou-se [P_{6,6,6,14}]Cl (0,30 g, 0,58 mmol) borbulhando N₂ na solução (12,5 mL) durante 20 min. A solução foi manita sob agitação magnética durante 24h à temperatura ambiente. O precipitado branco (KCl) foi separado via filtração. A fração líquida foi levada à secura resultando num líquido viscoso incolor correspondente a [P_{6,6,6,14}]I (0,32 g, 0,52 mmol, η **90%**). **AE** calculado: C 62,93%, H 11,22%

Determinado: C 62,81% H 9,99%. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K, δ/ppm): 2,37 (8H, m) 1,45-1,19 (48H, m) 0,83 (12H, m). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K, δ_p/ppm): 32,43 (1 P).

IV-4. Métodos de cristalização

- **$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]_4$** O composto cristaliza-se do tolueno sob a forma cúbica e de clorofórmio sob a forma escada pelo que para não interferir no papel do solvente não se recorreu a *salting out* com Et_2O .

Com a diminuição do volume de tolueno o composto abandonou a solução na forma de cristais que continham monocristais de boa qualidade.

O pó obtido da reação foi dissolvido em clorofórmio, a solução foi filtrada e guardada no frigorífico a 4 °C a deixar evaporar lentamente o solvente durante 4 dias.

- **$[\text{Cu}(\text{dppm})]_3/[\text{Cu}(\text{dppe})]_2$** Nem a evaporação lenta da solução dos compostos a temperatura ambiente nem o *salting out* pela adição de Et_2O ou Hexano resultaram em cristais de boa qualidade para cristalografia de raios-X. Contudo o método de difusão lenta do vapor esquematizado pela figura revelou eficiência na obtenção de monocristais.

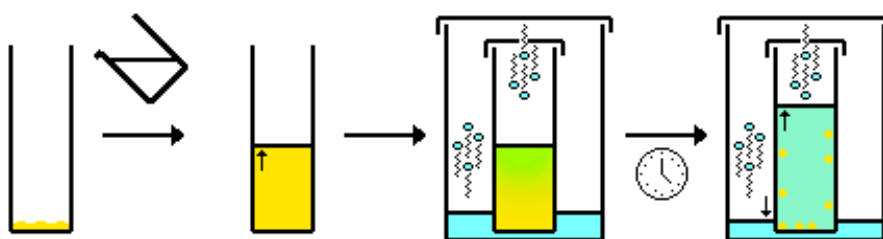


Figura IV. 1 Esquema de recristalização pelo método de difusão de vapores

A solução filtrada do composto em clorofórmio foi transferida para um tubo de fundo redondo cuja tampa continha um pequeno orifício. O tubo foi colocado num segundo recipiente a conter Et_2O devidamente selado e guardado a 4 °C durante 10 dias. Visto que os cantos nos recipientes de fundo raso favorecem a formação de numerosos núcleos de cristalização, foram preparados tubos de fundo redondo a partir de pipetas de Pasteur (vd Agradecimentos).

V. Bibliografia

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, INC. Third Edition **1995**, p. 468, 577-579.
- [2] N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, *Top Curr Chem* **2007**, 280, 69–115.
- [3] F.A.Cotton, G.Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons **1988**, p. 557-559, 760-763.
- [4] S.Perruchas, C.Tard, X.F.Le Goff, A.Fargues, A.Garcia, S.Kahlal, J.Y.Saillard, T.Gacoin, J.P.Boilot, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10682–10692.
- [5] R.H.Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, INC. 4th edition **2005**, p. 99-100, 302.
- [6] G.Pacchioni, P.S. Bagus, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4391-4398.
- [7] D.G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1339-1374.
- [8] G.O.Spessard, G.L.Miessler, *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall inc. **1997**, p. 132.
- [9] C.Díaz, E.Araya, *Polyhedron* **1997**, 16, 1775-1781.
- [10] B. Chaudret, B. Delavaux, R. Poiblan, *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, 86, 191-243.
- [11] R.J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev* **1983**, 12, 99-127.
- [12] N.C. Norman, *Periodicity and the s- and p-Block Elements*, Oxford university press **1997**, p. 23-25.
- [13] F.C. Küpper, M.C. Feiters, B.Olofsson, T.Kaiho, S.Yanagida, M.B. Zimmermann, L.J. Carpenter, G.W. Luther, Z.Lu, M.Jonsson,L.Kloo, *Angew. Chem. Int* **2011**, 50, 11598 – 11620.
- [14] A.K.S. Labban, Y.Marcus, *Journal of Solution Chemistry* **1991**, 20, 221-232.
- [15] M.Jansen, *Angew. Chem. Int.* **1987**, 26, 1098-1110.
- [16] P.Atkins, T.Overton, J. Rourke, M.Weller, F.Armstrong, *Inorganic Chemistry*, Oxford university press, Fifth Edition **2010**, p. 466-471, 501.
- [17] D.M.P Mingos, *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford university press **1998**, p. 286-339.
- [18] K.F.Purcell, J.C.Kotz, *Inorganic Chemistry*, W.B. Saunders Company **1977**, p. 1026-1027.
- [19] K.M. Merz Jr., R.Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2120-2127.
- [20] Andrew Gilbert, Jim Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Science Ltd **1991**, p. 100-119.
- [21] B.Valeur, *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*, Wiley-VCH **2001**, p.43, 55.
- [22] K.R.Kyle, C.K.Ryu, J.A DiBenedetto, P.C.Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1991-2955.
- [23] A.Vogler, H.Kunkely, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7211-7212.
- [24] J.D Barrie, B. Dunn, *J.Phys.Chem* **1989**, 93, 3958-3963.
- [25] L.Maini, D.Braga, P.P. Mazzeoa, B.Ventura, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 531 – 539.

- [26] G.A.Bowmaker, B.W. Skelton, A.H. White, P.C. Healy, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1988**, 2825-2830.
- [27] D.W.Mayo, F.A.Miller, R.W. Hannah, *Corse Notes on the interpretation of Infrared and Raman Spectra*, John Wiley & Sons **2003**, p. 7-22.
- [28] H.H. Jaffe, M.Orchin, *Symmetry in chemistry*, Robert E.Krieger publishing co. **1977**.
- [29] O.Kühf, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, Springer **2008**, p. 83.
- [30] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Hand book of Spectroscopy*, Wiley VCH **2003**, p. 365.
- [31] A.R.West, *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley and Sons **1992**, p. 64.
- [32] T.Correia, *Defeitos Cristalinos*, Universidade Nova de Lisboa **1978**, p. 5.
- [33] W.S.Brey Jr. *Physical Methods for Determining Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold **1965**, p. 28-30.
- [34] W.Clegg, *Crystal Structure Determination*, Oxford Science Publications **1998**, p. 11.
- [35] T.S. Ahn, R.O. Al-Kaysi, A.M.Mülle, K.M.Wentz, C.J.Bardeen *Review of Scientific Instruments* **2007**, 78, 086105.
- [36] S. Leyre, E.C.Gonzalez, J.J.Joos, J. R.Y.Meuret, D. Poelman, P. F. Smet, G. Durinck, J. Hofkens, G. Deconinck, P. Hanselaer, *Review of Scientific Instruments* **2014**, 85, 123115.
- [37] J.C.Dyason, P.C.Healy, L.M.Engelhardt, C. Pakawatchai, V.A.Patrick, C.L Raston, A.H.White, *J.Chem. Soc. Dalton Trans*, **1985**, 831-837.
- [38] Periodic Table of Elements and X-ray Energies, www.brucker.com/hhxf data de consulta 3/06/2016.
- [39] A.R Rossi, R.Hoffmann, *Inorganic Chemistry* **1975**, 14, 365-374.
- [40] N.Rösch, R.Hoffmann, *Inorganic Chemistry* **1974**., 13, 2656-266.
- [41] D.J.Fife, W.M.Moore, K.W.Morse, *Inorganic Chemistry* **1984**, 23, 1684-1691.
- [42] P.Comba, C.Katsichtis, B.Nuber, H.Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 777-783.
- [43] P.D. Harvey, M.Drouin, T.Zhang, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4998-5005.
- [44] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons **1972**, p. 631.
- [45] G.Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons **2004**, p. 232,299.
- [46] K.A.Vinogradova, V.F.Plyusnin, A.S.Kupryakov, M.I.Rakhmanova, N.V.Pervukhina, D.Y.Naumov, L.A. Sheludyakova, E.B. Nikolaenkov, V.P. Krivopalovd, M.B. Bushuev, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 2953–2960.
- [47] M.Bochman, *Organometallics 1*, Oxford Science Publications **1996**, p. 14.
- [48] K.Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B*, John Wiley & Sons **2009**, p. 207.
- [49] V.C. Gibson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1994**, 1607-1618.
- [50] C.J.Jones, *d- and f-Block Chemistry*, Royal Society of Chemistry **2001**, p. 125-126.

- [51] D.S.Urch, *J. Chem. Educ.* **1964**, 41, 502-503.
- [52] D.S.Adipranoto, F.Shikanai, M.Yonemura, K.Mori, J.G.Park, K.Itoh, T. Kamiyama, *Solid State Ionics* **2009**, 180, 492–496.
- [53] J.R.Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer Science **2006**, p. 685.
- [54] D.M.Roundhill, *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*, Springer Science, **1994**, p. 233.

VI. Anexos

Anexo A

Os cálculos apresentados neste anexo mostram como obter diretamente os modos vibracionais ativos no Raman de uma maneira rápida e eficiente sem contar com os 6 modos traslacionais e vibracionais pelos seguintes passos:

- (1) Para cada operação E ou C_n contar o número dos átomos que não se deslocam ao efetuar a operação de simetria, subtrair 2 e multiplicar o resultado pelo fator da tabela VI-1.
- (2) Para cada operação S ou σ contar o número dos átomos que não se deslocam ao efetuar a operação de simetria e multiplicar o resultado pelo fator da tabela VI-1.
- (3) Calcular o número de modos fundamentais de vibração de simetria γ pela equação.

$$N^{\gamma} = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^c \Gamma_i \times n_i \times \chi_i^{\gamma}$$

$$g = \sum_{i=1}^c n_i$$

Em que:

- n_i : O número das operações na coluna i da tabela do grupo pontual.
- c : O número de colunas da tabela (número de classes de operações de simetria).
- g : Número total de todas as operações.
- Γ_i : Caráter da representação redutível da operação da coluna i (passos (1) e (2)).
- χ_i^{γ} : Caráter da representação irreduzível do modo de simetria γ na coluna.

Tabela VI. 1 Contribuição dos átomos não deslocados pela operação de simetria no valor de Γ_i

Operação i	Factor de Γ_i	Grupo pontual
E	3	T_d , C_{3v} , C_{2v}
C₂	-1	T_d , C_{2v}
C₃	0	T_d , C_{3v}
S₄	-1	T_d
σ	1	T_d , C_{3v} , C_{2v}

C_{2v}	E	C₂ (z)	σ_v(xz)	σ_v(yz)	Linear, Rotação	quadrático
A₁	1	1	1	1	z	x², y², z²
A₂	1	1	-1	-1	R_z	xy
B₁	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B₂	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
Γ	9	1	3	3		

$$n^{A_1} = \frac{1}{4} \times [(9 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 1) + (3 \times 1 \times 1) + (3 \times 1 \times 1)] = 4$$

$$n^{A_2} = \frac{1}{4} \times [(9 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 1) + (3 \times 1 \times -1) + (3 \times 1 \times -1)] = 1$$

$$n^{B_1} = \frac{1}{4} \times [(9 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times -1) + (3 \times 1 \times 1) + (3 \times 1 \times -1)] = 2$$

$$n^{B_2} = \frac{1}{4} \times [(9 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times -1) + (3 \times 1 \times -1) + (3 \times 1 \times 1)] = 2$$

$$\Gamma = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$$

C_{3v}	E	2C₃ (z)	3σ_v	Linear, Rotação	Quadrático
A₁	1	1	1	z	x²+y², z²
A₂	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x²-y², xy) (xz, yz)
Γ	9	0	3		

$$n^{A_1} = \frac{1}{6} \times [(9 \times 1 \times 1) + (0 \times 2 \times 1) + (3 \times 3 \times 1)] = 3$$

$$n^{A_2} = \frac{1}{6} \times [(9 \times 1 \times 1) + (0 \times 2 \times 1) + (3 \times 3 \times -1)] = 0$$

$$n^E = \frac{1}{6} \times [(9 \times 1 \times 2) + (0 \times 2 \times -1) + (3 \times 3 \times 0)] = 3$$

$$\Gamma = 3A_1 + 3E$$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Linear, Rotação	quadrático
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)
Γ	9	0	1	-1	3		

$$n^{A_1} = \frac{1}{24} \times [(9 \times 1 \times 1) + (0 \times 8 \times 1) + (1 \times 3 \times 1) + (-1 \times 6 \times 1) + (3 \times 6 \times 1)] = 1$$

$$n^{A_2} = \frac{1}{24} \times [(9 \times 1 \times 1) + (0 \times 8 \times 1) + (1 \times 3 \times 1) + (-1 \times 6 \times -1) + (3 \times 6 \times -1)] = 0$$

$$n^E = \frac{1}{24} \times [(9 \times 1 \times 2) + (0 \times 8 \times -1) + (1 \times 3 \times 2) + (-1 \times 6 \times 0) + (3 \times 6 \times 0)] = 1$$

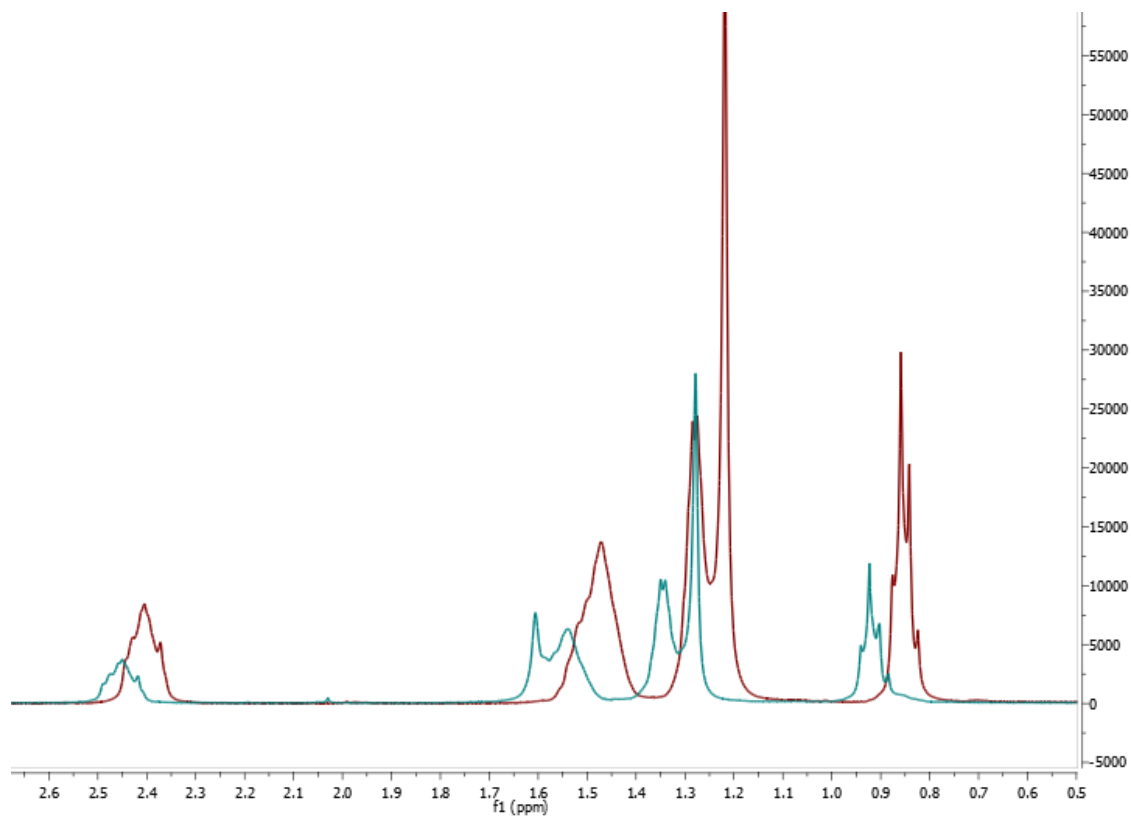
$$n^{T_1} = \frac{1}{24} \times [(9 \times 1 \times 3) + (0 \times 8 \times 0) + (1 \times 3 \times -1) + (-1 \times 6 \times 1) + (3 \times 6 \times -1)] = 0$$

$$n^{T_2} = \frac{1}{24} \times [(9 \times 1 \times 3) + (0 \times 8 \times 0) + (1 \times 3 \times -1) + (-1 \times 6 \times -1) + (3 \times 6 \times 1)] = 2$$

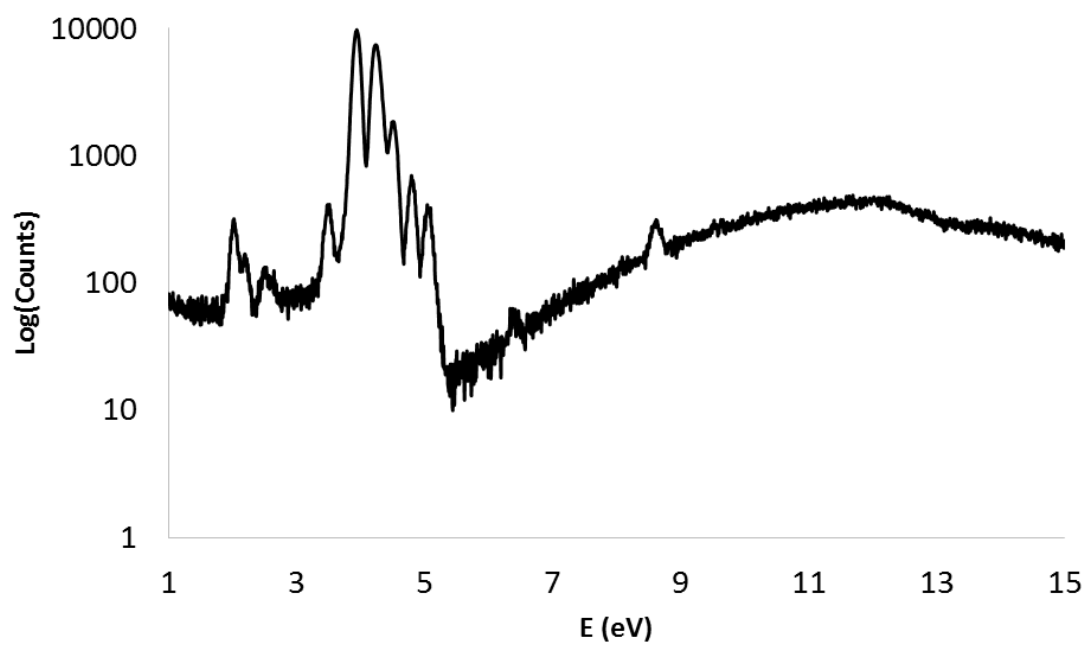
$$\Gamma = A_1 + E + 2T_2$$

Anexo B

Espetros de ^1H -RMN de $[\text{P}_{6,6,6,14}]\text{Cl}$ a vermelho e $[\text{P}_{6,6,6,14}]\text{I}$ a azul:



Espectro XRF do $[\text{P}_{6,6,6,14}]\text{I}$



Anexo C

Espetros 3D de excitação/emissão:

- (A) $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_4]$, Polimorfo cúbico
- (B) $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_4]$, Polimorfo tipo escada
- (C) $[\text{CuI}(\text{dppm})_3]$
- (D) $[\text{CuI}(\text{dppe})_2]$

